

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Jens Wagner
aus Nairobi/Kenia

Tag der mündl. Prüfung: 8. Mai 2002

Induktiv gekoppelte Oberflächenwellen-Oszillatoren zum Nachweis von organischen Lösungsmitteln in Umgebungsluft

Gutachter: Prof. Dr. Siegfried Hunklinger
Priv.-Doz. Dr. Reiner Dahint

Induktiv gekoppelte Oberflächenwellen-Oszillatoren zum Nachweis von organischen Lösungsmitteln in Umgebungsluft

Zum Nachweis von organischen Lösungsmitteldämpfen in Umgebungsluft benötigt man Sensoren, mit denen kleinste Konzentrationen im einstelligen ppm-Bereich detektiert werden können. Hierfür bieten sich besonders akustische Oberflächenwellen-Sensoren an, die mit einem geeigneten sensitiven Film beschichtet sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Entwicklung eines Meßsystems für organische Lösungsmittel auf Basis von polymerbeschichteten Oberflächenwellen-Sensoren vorgestellt. Ein Schwerpunkt wird dabei besonders auf die Weiterentwicklung der Bauteile und der Meßtechnik gelegt. Durch eine modifizierte induktive Ankopplung, können die Sensoren nun auch in einer Oszillatorschaltung betrieben werden. Weiterhin wird auch ein für die Sensorik völlig neues Meßprinzip vorgestellt. Dieser modengekoppelte Oszillator besitzt den Vorteil, daß bei unverringter Sensitivität die Meßfrequenz um drei Größenordnungen kleiner ist als bei den konventionellen Oszillatoren.

Um die Sensitivität weiter zu steigern wird eine zyklische Meßmethode eingesetzt. Dadurch wird außerdem erreicht, daß Driften sich nicht mehr störend auf das Sensorsignal auswirken, so daß gänzlich auf eine Temperierung des Sensors verzichtet werden kann.

Inductively coupled surface acoustic wave oscillators for detection of organic solvents in ambient air

For detection of organic vapors in ambient air, highly sensitive sensors capable to detect concentrations in the lower ppm range are necessary. Surface Acoustic Wave sensors coated with a sensitive layer are particularly suited for this purpose.

This work presents the development of a measuring system for organic vapors based on polymer coated SAW-sensors. Especially the sensor devices and the measuring technique have been advanced. Using a modified inductive coupling technique, it is now possible to operate the sensor in an oscillator circuit. Furthermore, a new measuring technique for sensor applications is introduced. The main advantage of this mode-locked Oscillator is that the operation frequency is three orders of magnitude lower than the frequency of conventional oscillators with the sensitivity remaining unchanged.

To further increase the sensitivity, a cyclic measuring technique is used. Moreover, this technique has the additional advantage that sensor drift becomes negligible and thus temperature control of the sensor device is no longer necessary.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie der akustischen Oberflächenwellen	3
2.1	Grundgleichungen der Elastizitätstheorie	3
2.2	Piezoelektrische Festkörper	7
2.3	Wellengleichung eines elastischen Festkörpers	8
2.3.1	Wellengleichungen für piezoelektrische Materialien	8
2.4	Lösung der Wellengleichung	9
2.4.1	Volumenwellen im isotropen Festkörper	9
2.4.2	Rayleighwellen im isotropen Körper	10
2.4.3	Rayleighwellen in piezoelektrischen Kristallen	14
3	Anregung und Empfang von Oberflächenwellen	17
3.1	Interdigitalwandler	17
3.1.1	Elektrische Kontaktierung	18
3.2	Das Deltafunktionsmodell	19
3.3	Störeffekte	24
3.3.1	Elektrisches Übersprechen	24
3.3.2	Reflexionen	25
3.3.3	Elektrische Fehlanpassung	30
4	Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen	35
4.1	Viskoelastische Eigenschaften von Polymeren	36
4.1.1	Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten	37
4.1.2	Frequenzabhängigkeit der elastischen Konstanten	38
4.2	Der Einfluß eines viskoelastischen Films	41
4.2.1	Akustisch dünne Filme	43
4.2.2	Akustisch dicke Filme	45
4.2.3	Messung des akustischen Verhaltens	47
4.2.4	Akustisches Verhalten von Sorptionsfilmen	52
5	Messung der Schallgeschwindigkeit und Dämpfung	53
5.1	OFW-Oszillatoren	54
5.1.1	Stabilität von OFW-Oszillatoren	56
5.2	Induktiv gekoppelte Oszillatoren	58

5.2.1	„Eintor“-Oszillator	58
5.2.2	„Zweiter“-Oszillator	61
5.3	Der modengekoppelte Oszillator	64
5.4	Messungen mit dem Netzwerkanalysator	67
6	Experimenteller Aufbau	71
6.1	Herstellung der Testgase	71
6.2	Bauteildesigns	74
6.3	Beschichtung der Sensoren	76
6.4	Bestimmung der Schichtdicke	78
6.5	Messkammer	79
7	Sensorik mit Polymerfilmen	83
7.1	Verwendete Polymerfilme	85
7.2	Der Verteilungskoeffizient	85
7.2.1	Siedepunktmodell	87
7.2.2	Das LSER-Modell	87
7.2.3	Messung des Verteilungskoeffizienten	89
7.2.4	Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten	95
7.2.5	Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten	96
7.3	Diffusion von Gasen in Polymerfilmen	97
7.4	Einfluß der Schichtdicke und der Frequenz	102
7.5	Stabilität der Sensorbeschichtungen	106
7.6	Vergleich der Meßmethoden	108
8	Messungen an Außenluft	113
8.1	Messungen im Digestorium	113
8.2	Zyklische Meßmethode	115
8.3	Adsorptionsmittel	116
8.4	Anreicherungseinheit	118
8.5	Ein mobiles Luftüberwachungssystem	119
8.5.1	Messungen	121
9	Zusammenfassung	125

Kapitel 1

Einleitung

Saubere oder zumindest schadstoffarme Luft zählt zu den wichtigsten Existenzgrundlagen allen Lebens auf unserer Erde. Der enorme Anstieg von Luftschadstoffen in den letzten Jahrzehnten aufgrund der Verbrennung fossiler Energieträger sowie die gestiegene Verkehrsdichte und stetig anwachsende Emissionen aus Industrie und Gewerbe, führten besonders im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts zu einer dramatischen Verschlechterung der Luftqualität. Saurer Regen und das damit verbundene Waldsterben, die zunehmende Vergrößerung des Ozonlochs, Smogalarm oder Klimaveränderungen bedingt durch den Treibhauseffekt sind nur einige Auswirkungen der Umweltverschmutzung die zu einem Umdenken in Politik und Gesellschaft geführt haben. Das zunehmende ökologische Bewußtsein führte z.B. zum Einsatz von Schwefeldiltern in Kraftwerken oder der serienmäßigen Ausstattung von Kraftfahrzeugen mit Katalysatoren. Dadurch konnte zumindest die Emission einiger Schadstoffe in den letzten Jahren signifikant reduziert werden.

Zur Analyse der Luftqualität werden Sensorsysteme benötigt, mit denen möglichst genaue Aussagen über die Konzentration und die Zusammensetzung von Schadstoffen in der Atmosphäre gemacht werden können. Aber auch in anderen Bereichen wächst die Nachfrage nach chemischen Sensoren. Neben der Kontrolle und Steuerung chemischer Produktionsanlagen weisen besonders solche Sensoren ein zukunftsträchtiges Marktpotential auf, die zur Überwachung der Luftqualität in Räumen, beispielsweise zur Messung schädlicher oder gar giftiger Substanzen im Wohnbereich oder am Arbeitsplatz geeignet sind.

Trotz der schon seit längerer Zeit andauernden großen Nachfrage nach zuverlässigen Sensorsystemen ist die Grundlagenforschung in diesem Bereich noch lange nicht abgeschlossen. Dies liegt vor allem an den hohen Anforderungen die an einen chemischen Sensor gestellt werden: Neben einer möglichst hohen Empfindlichkeit, um auch Spurenstoffe kleinster Konzentration nachweisen zu können, sollte ein Sensor möglichst selektiv auf einen einzigen Analyten reagieren. Die zudem geforderte Reversibilität, eine lange Lebensdauer und eine kostengünstige Vermarktung erschweren die Realisierung eines solchen idealen Sensors.

Eine Klasse von Sensoren, die diese Anforderungen zumindest teilweise erfüllen, sind akustische Sensoren. Dabei sind besonders die akustischen Oberflächenwellen (OFW) Sensoren zu erwähnen. Wie der Name bereits suggeriert, werden bei solchen Sensoren mechanische Wellen erzeugt, die sich im wesentlichen an der Oberfläche eines Mediums ausbreiten. Die Eindringtiefe in das Volumen ist typischerweise von der Größenordnung einer Wel-

lenlänge. Daher ist bei diesem Wellentyp auch quasi die gesamte Energie an der Oberfläche konzentriert. Die Ausbreitung von Oberflächenwellen hängt deshalb besonders empfindlich von Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Sensor/Luft-Grenzfläche ab. Beschichtet man nun solch einen Sensor mit einem Material, der mit dem nachzuweisenden Analyten spezifisch reagieren kann, so kann dies zu einer Änderung der Meßgrößen in Form einer Dämpfung oder einer veränderten Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle führen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung eines Meßsystems für organische Lösungsmittel in Luft auf Basis von polymerbeschichteten OFW-Sensoren vorgestellt. Ein Schwerpunkt wurde dabei besonders auf die Weiterentwicklung der Bauteile, insbesondere der Schallwandler sowie der Meßtechnik gelegt. Das vor einiger Zeit hier am Institut eingeführte Konzept der induktiven Kopplung, bei dem der Sensor kontaktlos per Induktion angesteuert wird, wurde weiterentwickelt. Dabei zeigte sich, dass diese Technik besonders gut für die Beschichtung des Sensors mit einem Polymerfilm geeignet ist. Desweiteren wurde die Eignung eines völlig neuen Meßprinzips, des modengekoppelten Oszillators, untersucht.

Der zweite Schwerpunkt befaßt sich schließlich mit der Charakterisierung und Optimierung des Sensormaterials und der Entwicklung eines kompletten Sensorsystems zur Messung von organischen Lösungsmitteln in Umgebungsluft.

Nach einer Einführung in die theoretischen Grundlagen von akustischen Oberflächenwellen werden in Kapitel 3 die Möglichkeiten der Anregung und Detektion von Oberflächenwellen diskutiert. Dabei wird auch besonders auf Störeffekte und Methoden ihrer Unterdrückung eingegangen. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften eines Polymerfilms und dem Einfluß eines solchen Films auf die Oberflächenwelle. Die der Sensorik zugrunde liegende Meßtechnik ist Gegenstand von Kapitel 5. Hier werden unter anderem neue Techniken vorgestellt, mit denen es gelungen ist, induktiv gekoppelte OFW-Bauteile auch als Oszillator zu betreiben. Nachdem in Kapitel 6 der experimentelle Aufbau vorgestellt wurde, werden im darauf folgenden Kapitel die Eigenschaften von Polymerfilmen als Sensorbeschichtungen diskutiert. In Kapitel 8 wird schließlich die Praxistauglichkeit eines Sensorsystems zur Messung von organischen Lösungsmitteln in Umgebungsluft untersucht. Eine abschließende Zusammenfassung und einen Ausblick auf die zukünftige Weiterentwicklung und Optimierung dieses Sensorsystems erfolgt in Kapitel 9.

Kapitel 2

Theorie der akustischen Oberflächenwellen

Das Prinzip der in dieser Arbeit behandelten Sensoren beruht auf der Ausbreitung von akustischen Wellen auf der Oberfläche eines Festkörpers. Zum Verständnis der Eigenschaften solcher akustischen Oberflächenwellensensoren ist es wichtig, die theoretischen Grundlagen von akustischen Wellen in einem Festkörper zu kennen. In diesem Kapitel wird daher zunächst ein Formalismus zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften eines Festkörpers eingeführt. Anschließend wird die Wellengleichung für einen piezoelektrischen Festkörper aufgestellt und exemplarisch, unter Berücksichtigung der Randbedingung für Oberflächenwellen, für einen isotropen Körper gelöst.

2.1 Grundgleichungen der Elastizitätstheorie

Zur Herleitung der elastischen Eigenschaften soll zunächst ein homogener, nichtpiezoelektrischer Festkörper betrachtet werden. Ohne Einwirkung von äußeren Kräften befindet sich jedes Volumenelement dV an einer bestimmten Gleichgewichtsposition gegeben durch den Ortsvektor \mathbf{r} . Wirken nun Kräfte auf ihn ein, so kann dies zu einer Verschiebung des gesamten Körpers führen, als auch zu einer mechanischen Verzerrung. Da man aber nur an der Beschreibung des Deformationszustandes interessiert ist, benötigt man einen Formalismus der translations- und rotationsinvariant ist. Unter Kräfteeinwirkung kommt es zu einer Verschiebung des Volumenelements und die neue Position wird durch den Ortsvektor $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{u}$ beschrieben (Abbildung 2.1). Der Vektor

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r}'(\mathbf{r}, t) - \mathbf{r} \quad (2.1)$$

wird als Verschiebungsvektor bezeichnet und hängt in der Regel vom ursprünglichen Ort \mathbf{r} und von der Zeit t ab. Da bei einer reinen Translation der Verschiebungsvektor nicht verschwindet sondern eine Konstante darstellt, ist er in dieser Form nicht geeignet, den Deformationszustand eindeutig zu beschreiben. Ein Medium ist nur dann deformiert, wenn jedes Volumenelement relativ zueinander verschoben ist, d.h. wenn der Verschiebungsvektor eine explizite Ortsabhängigkeit aufweist. Um dies zu berücksichtigen benötigt man für jeden Punkt die Änderung des Verschiebungsvektors \mathbf{u} nach den Raumrichtungen x_j , also

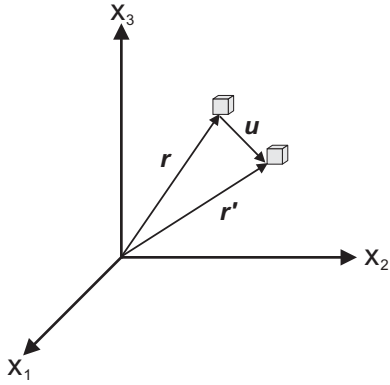


Abbildung 2.1: Der Verschiebungsvektor \mathbf{u} beschreibt die Auslenkung eines infinitesimalen Volumenelements aus seiner Gleichgewichtslage.

die Differentiale:

$$du_i = \sum_j \tilde{s}_{ij} dj, \quad \tilde{s}_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}. \quad (2.2)$$

Dieser Ausdruck ist translationsinvariant. Allerdings verschwinden die Komponenten von (2.2) nicht bei einer reinen Rotation. Abbildung 2.2 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

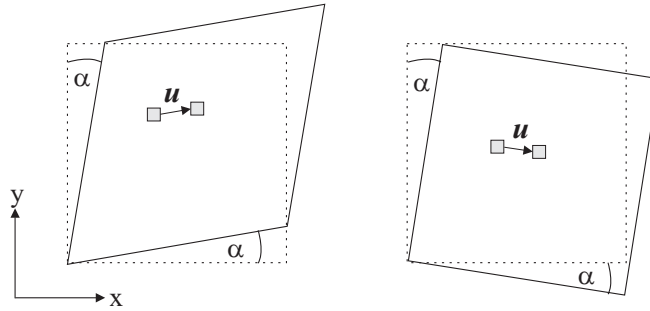


Abbildung 2.2: Scherung und Rotation eines Körpers. Für eine reine Scherung sind die Komponenten $\partial u_i / \partial x_j$ symmetrisch, für eine Rotation antisymmetrisch.

Das linke Teilbild zeigt eine gleichförmige Scherung, bei der an einem Körper mit quadratförmigen Querschnitt eine Kraft parallel zur Diagonale der Stirnfläche angreift. Liegt der Ursprung in der unteren linken Ecke so folgt für die Komponenten $\partial u_x / \partial x_y = \partial u_y / \partial x_x = \alpha$. Das rechte Teilbild zeigt eine Rotation um den Ursprung, der wiederum in die linke untere Ecke des Teilbilds gelegt wurde. Eine reine Rotation ändert nicht den Deformationszustand, d.h. der Körper im Ruhezustand ist nach einer Rotation um den Winkel α kongruent mit sich selbst. Bei einer Rotation folgt für die Komponenten von \tilde{s}_{ij} : $\partial u_x / \partial x_y = \alpha$ und $\partial u_y / \partial x_x = -\alpha$. Um nun den reinen Deformationszustand eines Festkörpers zu beschreiben bedarf es einer Erweiterung von (2.2). Allgemein gilt, daß bei einer reinen Scherung $\partial u_i / \partial x_j = \partial u_j / \partial x_i$ ist und bei einer reinen Rotation $\partial u_i / \partial x_j = -\partial u_j / \partial x_i$ ist. Ein Beweis dieser Aussage findet sich in [1]. Da sich Scherung und Rotation zueinander antisymmetrisch verhalten, bietet sich der folgende Ausdruck an, der allein den Deformationszustand eines Festkörpers beschreibt:

$$S_{ij} := \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.3)$$

S_{ij} wird als Verzerrungstensor bezeichnet. Aus der Definition (2.3) folgt unmittelbar, daß der Verzerrungstensor symmetrisch ist. Somit besitzt S_{ij} maximal sechs unabhängige Komponenten.

Damit ein Körper deformiert werden kann, müssen auf ihn äußere Kräfte einwirken. Solche Kräfte können entweder direkt durch mechanischen Kontakt über die Oberfläche einwirken oder aber aus externen Feldern (Gravitation, elektrische und magnetische Felder bei polaren Medien) resultieren. Desweiteren bewirkt eine Deformation auch, daß im Inneren eines Körpers Kräfte entstehen, die versuchen ihn wieder in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand zu bringen. Solche Kräfte werden als innere Spannungen bezeichnet. Zur Beschreibung des Spannungszustands eines Körpers geht man wieder von einem infinitesimalen Volumenelement aus und beschreibt die resultierende Gesamtkraft auf das Volumenelement durch das Volumenintegral

$$F_i = \int f_i dV, \quad (2.4)$$

wobei f_i die i -Komponente der Kraftdichte darstellt. Aufgrund des dritten Newtonschen Axioms müssen die Kräfte im Inneren verschwinden, da zu jeder Kraft eine entsprechende Gegenkraft existiert. Somit liefern nur die Kräfte einen Beitrag zur Gesamtkraft, die von außen über die Oberfläche des Volumenelements einwirken. Nach dem Gaußschen Satz kann ein Volumenintegral einer skalaren Funktion in ein Oberflächenintegral überführt werden, wenn sich das Skalar als Divergenz darstellen läßt:

$$F_i = \int f_i dV = \int \sum_j \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} dV = \oint_{\partial V} \sum_j T_{ij} ds_j. \quad (2.5)$$

Der Tensor T_{ij} wird als Spannungstensor bezeichnet. Wie aus Gleichung (2.5) ersichtlich, beschreibt $\sum T_{ij} ds_j$ die i -Komponente der Kraft, die an das Flächenelement $d\mathbf{s}$ angreift. Wie der Verzerrungstensor ist auch der Spannungstensor symmetrisch [1] und besitzt daher maximal sechs unabhängige Komponenten. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 2.3 die Komponenten des Verzerrungstensors an einem Quader dargestellt, dessen Kanten parallel zum Koordinatensystem ausgerichtet sind. In dieser Abbildung beschreiben die Diagonalelemente die Zugspannungen und die übrigen Elemente die Tangential- bzw. die Scherspannungen des Körpers.

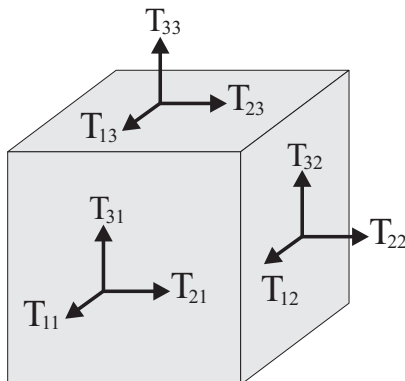


Abbildung 2.3: Die Komponenten des Spannungstensors T_{ij} . Die i -Komponente beschreibt die Kraft durch ein Flächenelement senkrecht zur j -Achse.

Zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften eines Festkörpers wurde der Verzerrungs- und Spannungstensor definiert. Geht man zusätzlich noch davon aus, daß nur kleine Verzerrungen auftreten und somit das Hooksche Gesetz gilt, so ist jede Komponente von T_{ij} mit jeder Verzerrungskomponente S_{ij} linear verknüpft:

$$T_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} S_{kl}. \quad (2.6)$$

Gleichung (2.6) definiert den Elastizitätstensor c_{ijkl} der die elastischen Eigenschaften eines Materials vollständig beschreibt. Da der Spannungstensor und der Verzerrungstensor jeweils neun Komponenten haben, besitzt der Elastizitätstensor c_{ijkl} maximal 81 Komponenten. Allerdings reduziert sich diese Anzahl, wenn zusätzlich Symmetrien berücksichtigt werden. Aufgrund der Symmetrie bezüglich Indexvertauschung ($i \leftrightarrow j$) von Verzerrungs- und Spannungstensor verringert sich die Anzahl der Komponenten auf 36. Eine weitere Vereinfachung folgt aus der Minimierung der elastischen Energie eines Körpers [2]: Der Elastizitätstensor ist invariant unter Vertauschung des vorderen Indexpaares mit dem hinteren:

$$c_{ijkl} = c_{klij}. \quad (2.7)$$

Um die Notation möglichst einfach zu halten bietet es sich an, die elastischen Größen in einer indexreduzierten Formulierung auszudrücken, die die oben erwähnten Symmetrien berücksichtigt. Dabei wird jeweils ein Indexpaar zu einem Index zusammengefaßt:

$$\begin{array}{lll} 11 \leftrightarrow 1 & 22 \leftrightarrow 2 & 33 \leftrightarrow 3 \\ 23, 32 \leftrightarrow 4 & 13, 31 \leftrightarrow 5 & 12, 21 \leftrightarrow 6 \end{array}$$

Gleichung 2.6 kann dann dargestellt werden durch:

$$T_I = \sum_J c_{IJ} S_J, \quad (2.8)$$

wobei nun die großgeschriebenen Indizes I, J von 1 bis 6 laufen. Da I und J nach (2.7) miteinander vertauschen, reduzieren sich die unabhängigen Komponenten des Elastizitätstensors um die halbe Anzahl der Nichtdiagonalelemente. Somit beinhaltet c_{IJ} maximal 21 unabhängige Komponenten. Besitzt der Körper zusätzlich noch Symmetrien aufgrund der Kristallstruktur so reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Komponenten weiter. Da in Kapitel 4.1 noch ausführlich auf die elastischen Eigenschaften von isotropen Polymerfilmen eingegangen wird, sollen an dieser Stelle die Elastizitätskonstanten eines homogenen, isotropen Körpers angegeben werden: Da nach Definition die physikalischen Eigenschaften eines isotropen Körpers unabhängig von den Raumrichtungen sein müssen, darf auch der Elastizitätstensor nicht im geringsten von der Wahl des Koordinatensystems abhängen. Jede Komponente des Elastizitätstensors c_{ijkl} muß sich daher durch die Komponenten des Einheitstensors δ_{ij} ausdrücken lassen [3]. Da δ_{ij} symmetrisch gegenüber Indexvertauschung ist, gibt es maximal drei unabhängige Kombinationen des Einheitstensors, die die vier Indizes $ijkl$ beinhalten: $\delta_{ij}\delta_{kl}$, $\delta_{ik}\delta_{jl}$, $\delta_{il}\delta_{jk}$. Damit läßt sich der Elastizitätstensor darstellen durch:

$$c_{ijkl} = \lambda \delta_{ij}\delta_{kl} + \mu_1 \delta_{ik}\delta_{jl} + \mu_2 \delta_{il}\delta_{jk}. \quad (2.9)$$

Nutzt man zudem noch die Symmetrie $c_{ijkl} = c_{jikl}$ aus, so erhält man für einen homogenen, isotropen Festkörper:

$$c_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}). \quad (2.10)$$

Die Konstanten λ und μ heißen Lamé'sche Elastizitätskonstanten und beschreiben die elastischen Eigenschaften eines homogenen isotropen Festkörpers vollständig. In der reduzierten Notation folgt für die Komponenten des Elastizitätstensors:

$$\begin{aligned} c_{11} &= c_{22} = c_{33} = 2\mu + \lambda \\ c_{44} &= c_{55} = c_{66} = \mu \\ c_{12} &= c_{23} = c_{13} = \lambda. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Drückt man alle Komponenten durch c_{11} und c_{12} aus, so läßt sich der Elastizitätstensors eines isotropen Materials darstellen durch:

$$c_{IJ} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

wobei für c_{66} nach Gleichung (2.11) $c_{66} = 1/2(c_{11} - c_{12})$ verwendet wurde.

Auch das Hooksche Gesetz nimmt im isotropen Festkörper eine sehr überschaubare Form an. Drückt man Gleichung (2.6) durch die Lamé Konstanten (2.11) aus so, folgt:

$$T_{ij} = \lambda(S_{11} + S_{22} + S_{33})\delta_{ij} + 2\mu S_{ij}. \quad (2.13)$$

2.2 Piezoelektrische Festkörper

Die bisherigen Betrachtungen der elastischen Eigenschaften von Festkörpern, beschränkten sich auf nichtpiezoelektrische Materialien. Da aber die Erzeugung von akustischen Oberflächenwellen bei den von uns verwendeten Sensoren ein Piezoelektrikum voraussetzt, müssen diese Materialien mit berücksichtigt werden.

Piezoelektrische Materialien haben die Eigenschaft, daß bei einer mechanischen Verzerrung eine makroskopische Polarisierung auftritt. Dieser direkte piezoelektrische Effekt verhält sich linear zur Stärke der Deformation und ändert das Vorzeichen, wenn z.B. statt einer Stauchung der Körper gedehnt wird. Daneben existiert auch der inverse piezoelektrische Effekt, bei dem ein Körper durch ein elektrisches Feld deformiert wird. Da also bei piezoelektrischen Materialien elastische und elektrische Eigenschaften miteinander gekoppelt sind, ergibt sich für den Spannungstensor [4]:

$$T_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} S_{kl} - \sum_k e_{kij} E_k. \quad (2.14)$$

Dabei beschreibt der erste Term das Hooksche Gesetz und der zweite den piezoelektrischen Effekt, der jede Komponente des Spannungstensors mit jeder Komponente des

elektrischen Feldes linear verknüpft. E_k sind die Komponenten des elektrischen Feldes und e_{kij} die Komponenten des piezoelektrischen Tensors. Weiterhin muß auch die dielektrische Verschiebung bei einem Piezoelektrikum mit den elastischen Eigenschaften gekoppelt sein [4]:

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j + \sum_{j,k} e_{ijk} S_{jk}, \quad (2.15)$$

wobei D_i die i-Komponente der dielektrischen Verschiebung ist und ϵ_{ij} die Komponenten des Dielektrizitätstensors darstellt. Die Gleichungen (2.14) und (2.15) werden auch als piezoelektrische Zustandsgleichungen bezeichnet.

2.3 Wellengleichung eines elastischen Festkörpers

Bisher wurden nur statische Eigenschaften, wie die Deformation und die inneren Spannungen eines Körpers im Gleichgewicht betrachtet. Um auch dynamische Prozesse, wie z.B. die Ausbreitung von akustischen Wellen beschreiben zu können, müssen die Bewegungsgleichungen abgeleitet werden. Nach dem zweiten Newtonschen Axiom wirkt auf einen Körper mit der Masse m eine Kraft, die proportional zu seiner Beschleunigung ist. Für ein infinitesimales Volumenelement eines Festkörpers folgt mit Hilfe von Gleichung (2.5)

$$f_i = \sum_j \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}, \quad (2.16)$$

wobei f_i die i-Komponente der Kraft pro Volumeneinheit darstellt. Diese Kraftdichte muß gleich dem Produkt aus der Beschleunigung $\partial^2 u_i / \partial t^2$ und der Massendichte ρ sein:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}. \quad (2.17)$$

Gleichung (2.17) beschreibt die allgemeine Bewegungsgleichung eines nichtpiezoelektrischen Festkörpers. Nehmen wir nun wieder an, daß nur kleine Verzerrungen auftreten und damit das Hooksche Gesetz erfüllt ist, so läßt sich aus der Bewegungsgleichung die Wellengleichung ableiten. Differenziert man Gleichung (2.6) nach x_j und berücksichtigt die Symmetrie des Verzerrungstensors so erhält man aus (2.17) die Wellengleichung:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_{j,k,l} c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l}. \quad (2.18)$$

2.3.1 Wellengleichungen für piezoelektrische Materialien

Bei piezoelektrischen Materialien ist das elektrische Feld direkt an das mechanische Verzerrungsfeld gekoppelt. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit von akustischen Wellen etwa fünf Größenordnungen geringer ist als die Lichtgeschwindigkeit, kann ein an das elektrische Feld gekoppeltes Magnetfeld vernachlässigt werden. In dieser quasistatischen Näherung läßt sich das elektrische Feld allein als Gradient eines skalaren Potentials ϕ darstellen:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla \phi(\mathbf{r}, t). \quad (2.19)$$

Um nun die Wellengleichung zu erhalten müssen zusätzlich die Gleichungen (2.14) und (2.15) berücksichtigt werden. Setzt man Gleichung (2.14) in (2.17) ein und nutzt die quasistatische Näherung aus, so erhält man:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_{j,k,l} c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_j} + \sum_{j,k} e_{kij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k \partial x_j}. \quad (2.20)$$

Desweiteren erhält man aus der zweiten piezoelektrischen Zustandsgleichung (2.15) unter Berücksichtigung von $\nabla \mathbf{D} = 0$ für ein ladungsfreies piezoelektrisches Medium:

$$\sum_{i,j} \epsilon_{ij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j \partial x_i} = \sum_{i,j,k} e_{ijk} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_k \partial x_i}. \quad (2.21)$$

Die beiden letzten Gleichungen (2.20), (2.21) sind die Wellengleichungen für einen piezoelektrischen Festkörper. Für ein nichtpiezoelektrisches Material d.h. $e_{ijk} = 0$ entkoppeln die Differentialgleichungen und man erhält wieder die Wellengleichung (2.18).

2.4 Lösung der Wellengleichung

2.4.1 Volumenwellen im isotropen Festkörper

Im Abschnitt 2.1 wurde gezeigt, daß der Elastizitätstensor eines isotropen Festkörpers nur zwei unabhängige Konstanten besitzt. Beschreibt man diese durch die Lamé-Konstanten λ und μ so folgt für die Wellengleichung:

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} = (\lambda + \mu) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu \nabla^2 \mathbf{u}. \quad (2.22)$$

Zunächst soll ein unendlich ausgedehnter Festkörper ohne Randbedingungen angenommen werden. Als Lösungsansatz wählt man eine ebene Welle:

$$\mathbf{u}(x, t) = \mathbf{u}_0 \exp(\omega t - kx), \quad (2.23)$$

wobei aufgrund der Isotropie, ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Ausbreitungsrichtung parallel zur x -Richtung gewählt wurde. Setzt man diesen Ausdruck in die obige Wellengleichung ein und berücksichtigt, daß alle Ortsableitungen nach y und z verschwinden, so erhält man drei gewöhnliche eindimensionale Wellengleichungen:

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} - \frac{1}{v_l^2} \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = 0, \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} - \frac{1}{v_t^2} \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} - \frac{1}{v_t^2} \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = 0 \quad (2.25)$$

mit den Phasengeschwindigkeiten

$$v_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}, \quad v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \quad (2.26)$$

Demnach besteht eine Volumenwelle im allgemeinen aus drei voneinander unabhängigen Anteilen: Eine Longitudinalwelle mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit v_l und zwei Transversalwellen mit den Geschwindigkeiten v_t . Wie aus Gleichung (2.26) ersichtlich, ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Longitudinalwelle stets größer als die der Transversalwelle [1]:

$$v_t < \sqrt{1/2} \ v_l. \quad (2.27)$$

2.4.2 Rayleighwellen im isotropen Körper

Ist ein Körper nicht unendlich ausgedehnt sondern besitzt eine Grenzfläche, so ergeben sich für die Lösungen der Wellengleichung sogenannte Oberflächenwellen. Dabei handelt es sich um Wellen, deren Auslenkungsamplituden mit zunehmender Tiefe im Festkörper sehr rasch abfallen. Die Existenz solcher Wellen folgt aus den mechanischen und elektrischen Randbedingungen, die ein halbumendlich ausgedehnter Körper fordert. Dazu betrachten wir wie in Abbildung 2.4 dargestellt einen Festkörper der in x_1 und x_2 sowie in die negative x_3 -Richtung unendlich ausgedehnt ist. Die Grenzfläche sei durch die Ebene $x_3 = 0$ festgelegt. In dieser wellenführenden Fläche kann es keine Spannungskomponenten in x_3 -Richtung geben. Die mechanischen Randbedingungen lauten daher:

$$\left[T_{31} = T_{32} = T_{33} \right]_{x_3=0} = 0. \quad (2.28)$$

Ist der Körper piezoelektrisch, so müssen zusätzlich noch elektrische Randbedingungen berücksichtigt werden. Bei einer nichtleitenden Oberfläche muß die Kontinuität des elektrischen Potentials ϕ und der D_3 -Komponente der dielektrischen Verschiebung gefordert werden. Zusätzlich muß im Außenraum für $x_3 > 0$ die Laplacegleichung $\Delta\phi = 0$ erfüllt sein. Ist die Oberfläche elektrisch kurzgeschlossen, wird die Grenzfläche zu einer Äquipotentialfläche. In diesem Fall muß das elektrische Potential auf der gesamten Oberfläche konstant sein.

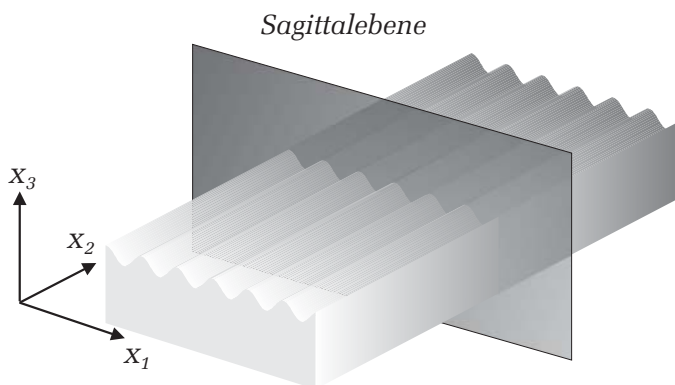


Abbildung 2.4: Prinzipdarstellung einer Oberflächenwelle. Die Welle breitet sich in x_1 -Richtung aus. Der Festkörper soll in x_1 - und x_2 -Richtung sowie in die negative x_3 -Richtung unendlich ausgedehnt sein. Die Oberfläche ist durch $x_3 = 0$ definiert. Die Ebene die durch die Ausbreitungsrichtung und den Normalenvektor der Oberfläche aufgespannt wird, bezeichnet man als *Sagittalebene*.

Das Bestimmen der Lösungen der Wellengleichung für einen anisotropen, piezoelektrischen Festkörper ist in den meisten Fällen relativ kompliziert. Für viele Kristalle ist sogar eine analytische Lösung gar nicht möglich, so daß dann auf numerische Methoden zurückgegriffen werden muß. Wie sich später zeigen wird, unterscheiden sich die elementaren Eigenschaften von Oberflächenwellen in einem anisotropen, piezoelektrischen Festkörper von

denen eines isotropen Körpers nur geringfügig. Daher soll an dieser Stelle die analytische Lösung der Wellengleichung auf isotrope Materialien beschränkt werden. Die resultierenden Lösungen werden dann an späterer Stelle durch die charakteristischen Eigenschaften von anisotropen Körpern modifiziert.

Wegen der fehlenden Piezoelektrizität bei isotropen Körpern, kann die Differentialgleichung (2.21) des elektrischen Potentials vernachlässigt werden, so daß nur die Wellengleichung (2.20) gelöst werden muß. Als Lösungsansatz wählt man für jede Auslenkungskomponente eine Partialwelle der Form:

$$u_j^{(m)} = \alpha_j^{(m)} \exp(ikb^{(m)}x_3) \exp[ik(x_1 - vt)]. \quad (2.29)$$

Die allgemeine Lösung ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Randbedingungen, durch die Linearkombination der einzelnen Partialwellen. Die drei Gleichungen (2.29) beschreiben jeweils eine Welle mit der Amplitude α_j die sich in x_1 -Richtung mit der Phasengeschwindigkeit v bewegt. Der erste Exponentialterm bewirkt dass die Amplitude in die negative x_3 -Richtung abnimmt. Der Imaginärteil der Abklingkonstante b muß daher negativ sein. Setzt man diesen Ansatz in die Wellengleichung (2.20) ein, so erhält man:

$$(\Gamma - \rho v^2 \mathbb{E}) \boldsymbol{\alpha} = 0 \quad \text{mit} \quad \mathbb{E}_{ij} = \delta_{ij} \quad (2.30)$$

und

$$\Gamma = \begin{pmatrix} c_{11} + c_{44}b^2 & 0 & (c_{11} - c_{44})b \\ 0 & c_{44}(1 + b^2) & 0 \\ (c_{11} - c_{44})b & 0 & c_{44} + c_{11}b^2 \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

Dieses Gleichungssystem beschreibt eine Eigenwertgleichung der Matrix Γ mit den Eigenwerten $\beta^{(m)}$ und den Eigenvektoren $\boldsymbol{\alpha}^{(m)}$. Die Lösungen ergeben sich aus der Bedingung:

$$\det(\Gamma - \beta^{(m)} \mathbb{E}) = 0. \quad (2.32)$$

Man erhält für die Eigenwerte

$$\beta^{(1)} = c_{11}(1 + b^{2(1)}), \quad \beta^{(2)} = \beta^{(3)} = c_{44}(1 + b^{2(2,3)}) \quad (2.33)$$

und für die Eigenvektoren

$$\boldsymbol{\alpha}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ b^{(1)} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\alpha}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\alpha}^{(3)} = \begin{pmatrix} -b^{(3)} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.34)$$

Nach Gleichung (2.30) und (2.32) müssen die Eigenwerte die Identität $\beta^{(m)} = \rho v^2$ erfüllen. Hieraus lassen sich die Abklingkonstanten $b^{(m)}$ als Funktion der Phasengeschwindigkeit darstellen:

$$\begin{aligned} \beta^{(1)} &= (c_{11})(1 + b^{2(1)}) = \rho v^2 \\ \Leftrightarrow \quad b^{(1)} &= \pm \sqrt{\frac{\rho v^2}{c_{11}} - 1} = \pm \sqrt{\frac{v^2}{v_l^2} - 1} \stackrel{!}{=} -i \sqrt{1 - \frac{v^2}{v_l^2}} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Im letzten Schritt wurde nur die Lösung für die Abklingkonstante berücksichtigt, die gewährleistet, daß die Welle für $x_3 \rightarrow -\infty$ verschwindet. Bei v_l handelt es sich um die in (2.26) definierte longitudinale Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Volumenwelle. Analog erhält man für die beiden anderen Abklingkonstanten:

$$b^{(2)} = b^{(3)} = -i\sqrt{1 - \frac{v^2}{v_t^2}}. \quad (2.36)$$

Mit der Kenntnis der einzelnen Abklingkonstanten $b^{(m)}$ und der Eigenvektoren sind die einzelnen Partialwellen aus Gleichung (2.29) vollständig bestimmt. Die allgemeine Lösung der Wellengleichung ist eine Linearkombination der Partialwellen, die die Randbedingungen erfüllen muß:

$$u_j = \left(\sum_m C_m \alpha_j^{(m)} \exp(ikb^{(m)}x_3) \right) \exp(ik(x_1 - vt)). \quad (2.37)$$

Setzt man nun diesen allgemeinen Ansatz in die Wellengleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen (2.28) ein, so erhält man ein homogenes Gleichungssystem für die Wichtungskoeffizienten C_m :

$$D\mathbf{C} = 0 \quad \text{mit} \quad D_{jm} = \sum_{kl} c_{3jkl} \alpha_k^{(m)} b_l^{(m)}. \quad (2.38)$$

Um nur nichttriviale Lösungen zu erhalten, muß die Determinante von D verschwinden. Dies führt auf die implizite Gleichung [6]:

$$\left(2 - \frac{v^2}{v_t^2}\right)^2 = 4\sqrt{1 - \frac{v^2}{v_l^2}}\sqrt{1 - \frac{v^2}{v_t^2}}. \quad (2.39)$$

Hieraus läßt sich ablesen, daß die Geschwindigkeit der Welle nur von der longitudinalen und transversalen Geschwindigkeit abhängt, mit der sich eine entsprechenden Volumenwelle im Körper ausbreitet. Nach [5] kann das Verhältnis der Phasengeschwindigkeiten v und v_t angenähert werden durch:

$$\frac{v}{v_t} \approx \frac{0,718 - (v_t/v_l)^2}{0,75 - (v_t/v_l)^2} \quad (2.40)$$

Da nach Gleichung (2.27) das Verhältnis der transversalen und longitudinalen Geschwindigkeiten stets kleiner als $\sqrt{1/2}$ ist, ist der rechte Teil der Gleichung (2.40) immer kleiner als Eins. Damit ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit v stets kleiner als die kleinste mögliche Geschwindigkeit einer Volumenwelle (Abbildung 2.5). Aus dieser Eigenschaft folgt unmittelbar, daß die in Gleichung (2.4.2) und (2.36) bestimmten Abklingkonstanten rein imaginär und negativ sind. Dies gewährleistet, daß die Welle tatsächlich an der Oberfläche lokalisiert ist. Ihre Auslenkungsamplitude nimmt mit zunehmender Tiefe im Festkörper exponentiell ab. Solche Oberflächenwellen werden auch als *Rayleighwellen* bezeichnet, benannt nach Lord Rayleigh, der im Jahre 1885 in seiner Abhandlung „*The Theory of sound*“ diesen Wellentyp zuerst beschrieb.

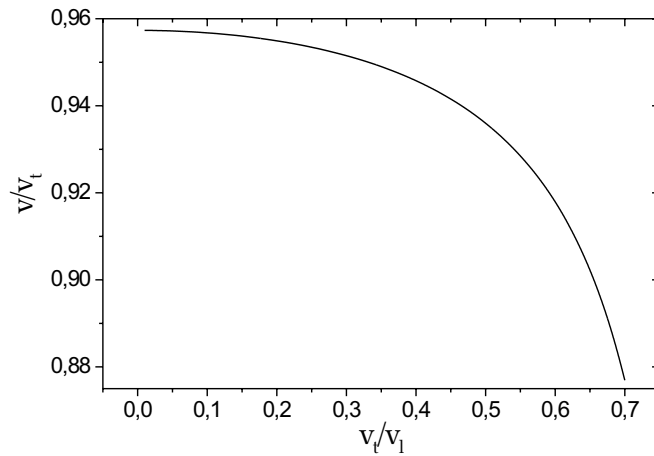


Abbildung 2.5: Verhältnis der Phasengeschwindigkeit v einer Oberflächenwelle zu der Geschwindigkeit v_t einer transversalen Volumenwelle als Funktion des Geschwindigkeitsverhältnisses v_t/v_l . Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v ist stets kleiner als die kleinste Geschwindigkeit mit der sich Volumenwellen ausbreiten können.

Löst man nun das Gleichungssystem (2.38) unter Berücksichtigung der Bedingung (2.39), so erhält man schließlich für die Verzerrungskomponenten einer Rayleighwelle:

$$u_1 = K \left(\exp(ikb^{(1)}x_3) - \sqrt{-b^{(1)}b^{(2)}} \exp(ikb^{(2)}x_3) \right) \exp[ik(x_1 - v_R t)] \quad (2.41)$$

$$u_2 = 0$$

$$u_3 = iK \sqrt{\frac{b^{(1)}}{b^{(2)}}} \left(\exp(ikb^{(2)}x_3) - \sqrt{-b^{(1)}b^{(2)}} \exp(ikb^{(1)}x_3) \right) \exp[ik(x_1 - v_R t)],$$

wobei K eine Konstante ist. Die Terme in den großen runden Klammern in den Gleichungen für u_1 und u_3 sind beide reell und da u_3 durch die zusätzliche imaginäre Einheit eine Phasendifferenz von $\pi/2$ gegenüber u_1 aufweist, bewegt sich ein infinitesimales Volumenelement auf einer Ellipsenbahn in der x_1x_3 -Ebene.

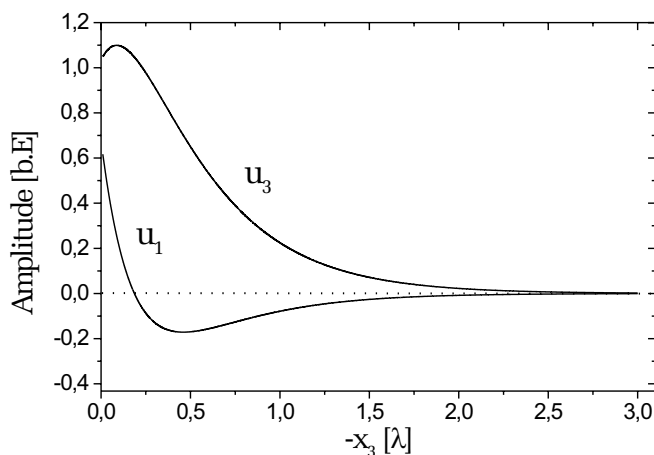


Abbildung 2.6: Transversal - (u_3) und Longitudinalauslenkung (u_1) einer Rayleighwelle in Abhängigkeit der Festkörpertiefe in Einheiten der Wellenlänge.

In Abbildung 2.6 sind die transversalen und longitudinalen Auslenkungskomponenten einer Rayleighwelle dargestellt. An der Oberfläche ist die Transversalkomponente etwa um den Faktor 1,5 größer als die Longitudinalkomponente. Mit zunehmender Tiefe nehmen die Auslenkungen stark ab. Bei einer Tiefe von ungefähr $0,2\lambda$ verschwindet die longitudinale Auslenkung, so daß in dieser Ebene nur Scherungen auftreten. Danach wechselt die

Longitudinalauslenkung ihr Vorzeichen, was zur Folge hat, daß sich der Umlaufsinn der Ellipsenbahn umdreht.

Um ein Gefühl für die Größenordnung der Verzerrungskomponenten u_1 und u_3 zu bekommen, soll an dieser Stelle noch ein Zahlenbeispiel angegeben werden. In [4] wird eine Gleichung angegeben, die die Verzerrungskomponenten mit der transportierten Leistung einer Rayleighwelle miteinander verknüpft:

$$\begin{aligned}\frac{P}{\omega \hat{u}_1^2} &= \frac{2}{(1 - b^{(2)})^2} (c_{11}A - c_{12}B) \\ \frac{P}{\omega \hat{u}_3^2} &= \frac{(1 + b^{(2)})^2}{2b^{(1)}(1 - b^{(2)})^2} (c_{11}A - c_{12}B),\end{aligned}\tag{2.42}$$

wobei P die transportierte Leistung pro Strahlbreite beschreibt und A, B Funktionen der Abklingkonstanten $b^{(i)}$ sind. Setzt man in diese Gleichungen die Materialparameter für z.B. Kadmiumsulfid [4] ein, so ergibt sich bei einer Frequenz von 50 MHz und einer Leistung von 1 mW/mm eine longitudinale Auslenkungsamplitude von $u_1 = 0,2$ nm und eine transversale Auslenkungsamplitude von $u_3 = 0,33$ nm. Verglichen mit der Rayleighwellenlänge, $\lambda_R = v_R/f = 34,6$ μm sind diese Auslenkungen sehr klein ($u_3 \approx 10^{-5} \lambda_R$).

2.4.3 Rayleighwellen in piezoelektrischen Kristallen

Die wesentlichen Eigenschaften von Rayleighwellen im anisotropen, piezoelektrischen Festkörper unterscheiden sich nur geringfügig von den Rayleighwelleneigenschaften eines isotropen Materials. Auch hier beschreibt die Trajektorie eines infinitesimalen Volumenelements eine Ellipse, die jedoch nicht mehr in der Sagittalebene liegen muß. Die Auslenkungsamplituden nehmen mit zunehmender Tiefe ebenfalls schnell ab, so daß auch hier die Energie der Welle in einem kleinen Bereich nahe der Oberfläche konzentriert ist. Allerdings sind im Unterschied zu einem isotropen Festkörper die Argumente der Exponentialfunktionen der Verzerrungskomponenten u_i , die das Abklingen der Amplituden in x_3 -Richtung bewirken, im allgemeinen nicht mehr rein reell, sondern besitzen zusätzlich einen imaginären Anteil. Somit beschreiben diese ein exponentiell gedämpftes, oszillierendes Abklingverhalten. Ein wesentlicher Unterschied in piezoelektrischen Kristallen ist das Auftreten eines an die Partikelverschiebung gekoppelten elektrischen Potentials. Dadurch wirken neben den mechanischen Rückstellkräften zusätzlich noch elektrische, die zu einer Erhöhung der Ausbreitungsgeschwindigkeit führen.

Ob sich in einem anisotropen, piezoelektrischen Festkörper eine reine Rayleighmode ausbreiten kann, hängt von der Kristallsymmetrie ab. Rayleighwellen sind dann Lösungen der Wellengleichung, wenn die Sagittalebene gleichzeitig eine Spiegelebene des Kristalls ist [7]. Als Beispiel für einen Kristall der diese Symmetrie aufweist, soll hier das für technische Anwendungen häufig verwendete YZ-Lithiumniobat (YZ-LiNbO₃) betrachtet werden. Dabei kennzeichnet der erste Buchstabe Y den Kristallschnitt. Das heißt die wellenführende Oberfläche liegt normal zur kristallographischen Y-Achse in der xz -Ebene. Der zweite Buchstabe Z kennzeichnet die Ausbreitungsrichtung der Welle. In Abbildung 2.7 sind die Auslenkungskomponenten und das elektrische Potential für zwei unterschiedliche elektrische Randbedingungen dargestellt [7]. Die gestrichelten Linien beziehen sich jeweils auf

eine elektrisch kurzgeschlossene Oberfläche; die durchgezogenen kennzeichnen eine freie Oberfläche.

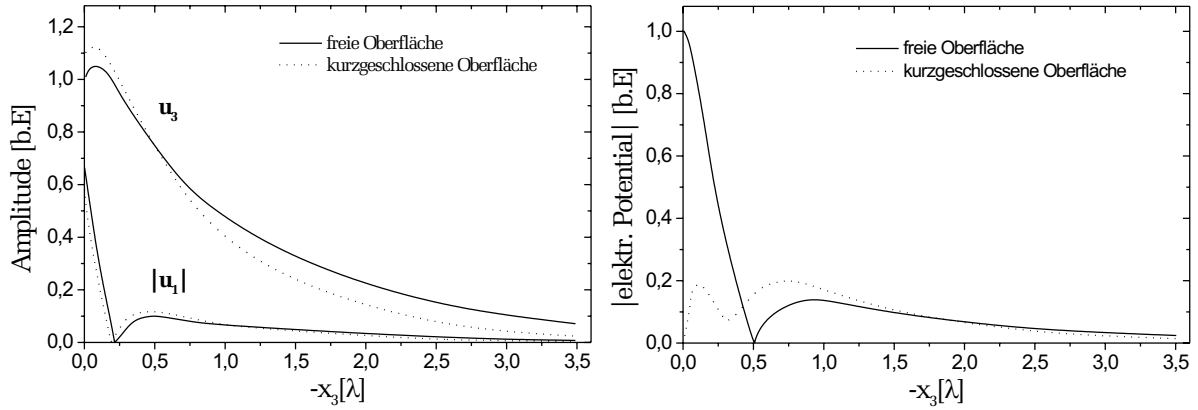


Abbildung 2.7: Betrag der Auslenkungskomponenten und des begleitenden elektrischen Potentials einer Rayleighwelle in YZ-LiNbO₃ bei unterschiedlichen elektrischen Randbedingungen.

Der Verlauf der Auslenkungskomponenten ähnelt sehr stark dem Verlauf in einem isotropen Körper. In einer Tiefe von etwa vier Wellenlängen sind die Auslenkungen praktisch auf Null zurückgegangen. Auch das elektrische Potential zeigt in der x_3 -Richtung ein exponentielles Abklingverhalten. Ist die Oberfläche elektrisch kurzgeschlossen, beispielsweise durch Aufbringen eines dünnen, gut leitenden Metallfilms, so wird diese zu einer Äquipotentialfläche. In diesem Fall verschwindet das elektrische Potential an der Oberfläche des Festkörpers.

Bei piezoelektrischen Körpern treten nach Gleichung (2.20) elektrische Rückstellkräfte auf die bewirken, daß der Körper, gegenüber dem Fall, bei dem die piezoelektrischen Eigenschaften durch Kurzschließen der Oberfläche weitgehend vernachlässigbar sind, zusätzlich versteift wird. Dies äußert sich in der Phasengeschwindigkeit einer Rayleighwelle. Bei einer offenen Oberfläche beträgt die Ausbreitungsgeschwindigkeit für YZ-LiNbO₃: 3488 m/s. Bei kurzgeschlossener Oberfläche reduziert sich dieser Wert auf 3405 m/s. Diese Geschwindigkeitsänderung ist eine wichtige Größe um den Einfluß des piezoelektrischen Effekts zu quantifizieren. Dazu definiert man für Rayleighwellen einen effektiven elektromechanischen Kopplungsfaktor:

$$K^2 = 2 \frac{\Delta v}{v}, \quad (2.43)$$

wobei $\Delta v = v - v_k$ die Geschwindigkeitsdifferenz von offener und kurzgeschlossener Oberfläche darstellt. Der Kopplungsfaktor hängt neben dem Material auch vom Kristallschnitt und von der Ausbreitungsrichtung ab. Er ist, so soll in späteren Abschnitten noch gezeigt werden, eine wichtige Größe zur Beschreibung elementarer Eigenschaften wie beispielsweise der Einfügungsdämpfung oder der Impedanz von Oberflächenwellenbauteilen.

Kapitel 3

Anregung und Empfang von Oberflächenwellen

In der Literatur werden zahlreiche Methoden beschrieben mit denen akustische Oberflächenwellen (OFW) erzeugt werden können. Dazu zählen optische Verfahren, bei denen das Substrat mit Hilfe eines Lasers periodisch aufgeheizt wird. Durch die daraus resultierende lokale thermische Ausdehnung der Oberfläche können OFW generiert werden [8]. Andere Methoden beruhen auf mechanischen Wandlern, die eine Volumenwelle in eine OFW konvertieren können (z.B. Keilwandler, Kammwandler) [9].

All diese Prinzipien haben sich aber wegen ihres relativ komplexen Aufbaus oder weil sie nur zur Wellenanregung und nicht zur Wellendetektion geeignet sind, für technische Anwendungen nicht durchgesetzt. Die wichtigste Methode zur Generierung und Detektion von OFW beruht auf Wandlern, die den piezoelektrischen Effekt des Substrats ausnutzen. Deren Aufbau und Eigenschaften, insbesondere der von Interdigitalwandlern [10], ist Gegenstand dieses Kapitels.

3.1 Interdigitalwandler

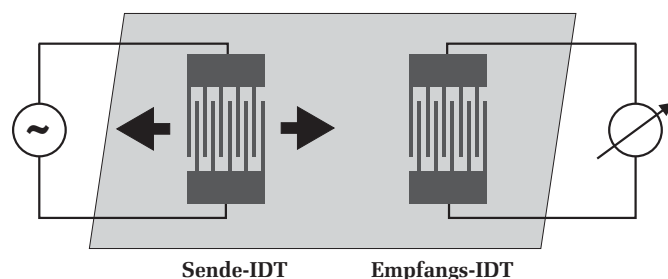


Abbildung 3.1: Prinzip eines OFW-Bauteils. Die Anregung und Detektion der akustischen Welle geschieht mit Hilfe von Interdigitalwandlern (IDT).

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau eines OFW-Bauteils. Das Bauteil besteht aus einem piezoelektrischen Substrat auf dessen Oberfläche zwei Interdigitalwandler (englisch: InterDigital Transducer, IDT) aufgebracht sind. In der einfachsten Ausführung ist ein IDT aus zwei ineinandergreifenden metallischen Kammstrukturen aufgebaut. Jeder zweite Finger ist elektrisch über das sogenannte „Pad“ miteinander verbunden. Die Erzeugung einer akustischen Oberfläche erfolgt elektrisch, indem man an die Kammstrukturen

eine hochfrequente Wechselspannung anlegt. Da dadurch jeweils benachbarte Finger auf unterschiedlichem Potential liegen, bewirkt das daraus resultierende elektrische Feld über den inversen piezoelektrischen Effekt (siehe Gleichung 2.14) eine räumlich und zeitlich periodische Deformation der Substratoberfläche. Dabei ist jedes Fingerpaar Ausgangspunkt einer Partialwelle, die sich mit der Schallgeschwindigkeit des Substrats in beiden Richtungen senkrecht zu den Fingern ausbreitet.

Die Detektion der Welle erfolgt mit Hilfe eines zweiten IDT und beruht auf dem direkten piezoelektrischen Effekt. Hier bewirkt die durch die akustische Welle hervorgerufene Deformation der Oberfläche eine Polarisation des Substrats, die in Form einer elektrischen Spannung am Empfangs-IDT gemessen werden kann.

Da ein in den Eingangswandler eingekoppeltes Signal den Empfangswandler mit einer zeitlichen Verzögerung erreicht, die von dem Abstand der beiden IDT (Laufstreckenlänge) und von der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle abhängt, bezeichnet man diese OFW-Bauteile auch als Verzögerungsleitungen.

3.1.1 Elektrische Kontaktierung

Um ein elektrisches Signal in das OFW-Bauteil ein- bzw. auszukoppeln, müssen die Fingerstrukturen elektrisch mit der externen Elektronik verbunden werden. Abbildung 3.2 verdeutlicht zwei unterschiedliche Methoden der elektrischen Kontaktierung von OFW-Bauteilen.

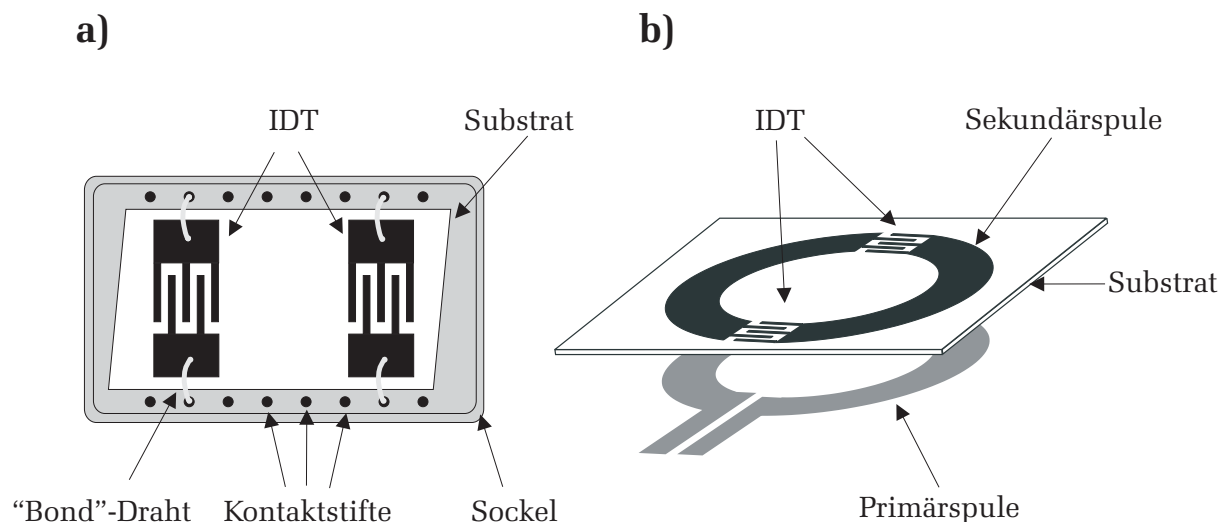


Abbildung 3.2: Unterschiedliche Methoden der elektrischen Kontaktierung von OFW-Bauteilen. Bild a) verdeutlicht die konventionelle Methode mittels Bondverbindungen. Abbildung b) demonstriert das Prinzip der induktiven Ankopplung.

Bei der klassischen Bondmethode muß das Bauteil auf einen speziellen Sockel montiert werden. Die elektrische Kontaktierung erfolgt mit Hilfe feiner Golddrähte, die in einem Ultraschallverfahren direkt auf die Metallfläche der IDT geschweißt werden. Das andere Ende des Bonddrahtes wird auf einem im Sockel eingelassenen Kontaktstift befestigt, der das Bauteil mit der externen Elektronik verbindet.

Die klassische Bondmethode besitzt für Sensorikanwendungen mehrere Nachteile. Zum einen sind die Bonddrähte aufgrund ihres kleinen Durchmessers von ungefähr $25\ \mu\text{m}$ sehr empfindlich gegenüber mechanischer Beanspruchung. Dies ist vor allem bei der Reinigung und der Beschichtung des Bauteils mit einem Sorptionsfilm problematisch. Zum anderen stellt die Bondmethode auch einen erheblichen Kostenfaktor dar.

Um diese Nachteile zu umgehen, wurde in unserem Institut eine alternative Kontaktierungsmethode entwickelt. Bei dieser sogenannten induktiven Ankopplung [11], wird das Bauteil per Induktion mit der Meßapparatur verbunden. Das Funktionsprinzip ist vergleichbar mit einem Transformator: Das OFW-Bauteil wird auf einer Primärspule, an die die externe Meßelektronik angeschlossen ist, platziert. Die Sekundärspule besteht aus zwei metallischen, halbkreisförmigen Metallstrukturen, die die beiden IDT miteinander elektrisch verbinden. Wird nun ein Hochfrequenzsignal in die Primärspule eingespeist, so wird über die Sekundärspule eine Spannung induziert, die an beiden IDT anliegt. Dadurch wird in den beiden Schallwandlern gleichzeitig eine Oberflächenwelle angeregt. Nach dem Durchqueren der Laufstrecke wird die Welle wieder in ein entsprechendes elektrisches Signal umgewandelt und über die Sekundärspule in die Primärspule transformiert.

3.2 Das Deltafunktionsmodell

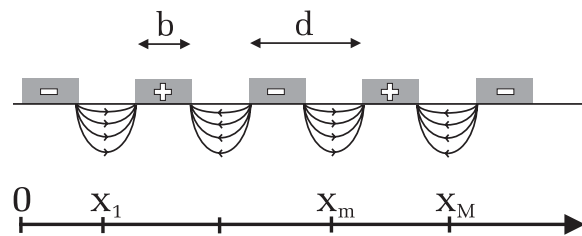


Abbildung 3.3: Verdeutlichung des Deltafunktionsmodells. Der Parameter b bezeichnet die Fingerbreite und d den Fingerabstand. Das Deltafunktionsmodells geht davon aus, daß zwischen jeweils benachbarten Fingern bei x_m eine in x -Richtung punktförmige Partialwellenquelle liegt.

Die Erzeugung von Oberflächenwellen durch Interdigitalwandler beruht auf der Kopplung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Substrats. Eine genaue Berechnung des Abstrahlverhaltens eines IDT setzt daher die exakte Kenntnis der Ladungsverteilung an den Fingerelektroden und damit den Verlauf des elektrischen Felds voraus [12]. Da diese Größen im allgemeinen nur durch numerische Methoden ermittelt werden können, wurde 1971 von Tancrèll und Holland [13] ein idealisiertes Modell entwickelt, mit dem die Übertragungsfunktion eines IDT angenähert werden kann. Bei diesem sogenannten Deltafunktionsmodell wird der Ursprung einer Partialwelle in die Mitte zweier benachbarter Finger gelegt. Die Hauptannahme dieses Modells besteht nun darin, daß die Quellen der Partialwellen deltaförmig sind, also in Ausbreitungsrichtung der Welle keine Ausdehnung besitzen. Demnach besitzt ein IDT mit $N = M + 1$ Fingern M diskrete Partialwellenquellen, die regelmäßig im Abstand d angeordnet sind (Abbildung 3.3).

Für die Amplitude einer Partialwelle ψ wählt man den Ansatz:

$$\psi(x, t) = EV_0 e^{i(kx - \omega t)}. \quad (3.1)$$

Dabei wurde angenommen, daß gemäß Gleichung (2.14) die Verzerrung linear vom elektrischen Feld und damit von der angelegten Spannung V_0 abhängt. Der Proportionalitätsfaktor E wird als Elementfaktor bezeichnet. Er hängt vom Substratmaterial, von der Fingergeometrie und Fingeranordnung ab und besitzt eigentlich eine Frequenzabhängigkeit, die aber zunächst vernachlässigt wird. Die gesamte Welle ergibt sich aus der Superposition der einzelnen Partialwellen:

$$\Psi(x, t) = EV_0 e^{i(kx - \omega t)} \sum_{m=1}^M (-1)^m e^{-ikx_m} = EV_0 e^{i(kx - \omega t)} \sum_{m=1}^M e^{i(\pi - kd)m}, \quad (3.2)$$

wobei die Summation über die Gesamtzahl aller Partialwellenquellen M erfolgt. Der Term $\exp(-ikx_m)$ berücksichtigt die individuellen Phasen der Partialwellen die bei $x_m = md$ generiert werden (siehe Abbildung 3.3) und $(-1)^m$ beschreibt den alternierenden Verlauf des elektrischen Feldes zwischen den Fingerelektroden. Gleichung (3.2) stellt eine geometrische Reihe dar, die leicht auszuwerten ist:

$$\Psi(x, t) = EV_0 e^{i(kx - \omega t)} A(\omega) \quad \text{mit} \quad A(\omega) = \frac{\sin[M/2(\pi - kd)]}{\sin[1/2(\pi - kd)]} e^{i(\pi - kd)\frac{M+1}{2}}. \quad (3.3)$$

Der frequenzabhängige Anteil $A(\omega)$ dieser Gleichung wird als Feldfaktor bezeichnet. Dessen Betrag $|A(\omega)|$ beschreibt den Frequenzgang eines IDT.

$$|A(\omega)| = \left| \frac{\sin[M/2(\pi - kd)]}{\sin[1/2(\pi - kd)]} \right|. \quad (3.4)$$

Die Frequenzen der Transducernmoden können aus den Maxima von Gleichung (3.4) berechnet werden:

$$f_n = (2n + 1) \frac{v}{2d} \quad (3.5)$$

Die Grundmode für $n = 0$ tritt bei $f_0 = v/2d$ auf. Die dazugehörige Wellenlänge $\lambda = 2d$ entspricht dann genau der elektrischen Periode des IDT. Desweiteren liefert dieses Modell auch höhere Harmonische bei ungeraden Vielfachen der Grundmode.

Eine wichtige Größe eines Interdigitalwandlers ist dessen Bandbreite. Entwickelt man den Feldfaktor (3.4) um f_0 und berechnet die Nullstellen, so erhält man für die Bandbreite der Grundmode:

$$\Delta f_B = 4 \frac{f_0}{M} = 4 \frac{f_0}{N - 1} \quad (3.6)$$

Hieraus ergibt sich eine wichtige Folgerung: Die Bandbreite eines IDT ist umgekehrt proportional zur Anzahl der Fingerelektroden N .

Um die Übertragungsfunktion eines OFW-Bauteils zu erhalten, muß zusätzlich noch der Frequenzgang des Empfangs-IDT berechnet werden: Erreicht die Oberflächenwelle den Empfangswandler, so bewirkt das begleitende elektrische Feld, daß benachbarte Finger auf unterschiedlichem Potential liegen. Nimmt man nun an, daß die beiden Kammstrukturen kurzgeschlossen sind oder zumindest durch einen Lastwiderstand elektrisch miteinander verbunden sind, so führt diese Potentialdifferenz zwischen den Fingern zu einem

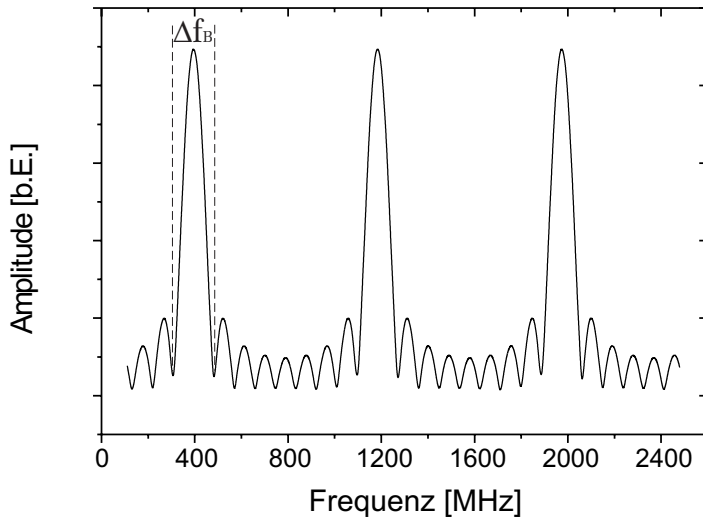


Abbildung 3.4: Betrag des Feldfaktors eines IDT mit 10 Fingern. Der Fingerabstand und die Fingerbreite betragen jeweils $2\text{ }\mu\text{m}$. Als Substratmaterial wurde STX-Quarz angenommen. Neben der Grundmode bei 400 MHz liefert das Deltafunktionsmodell auch gleichstarke höhere Harmonische bei ungeraden Vielfachen der Grundfrequenz. Die Bandbreite einer Mode ist durch Δf_B gekennzeichnet.

elektrischen Strom. Jedes Fingerpaar liefert einen Strombeitrag der proportional zur Amplitude der akustischen Welle ist. Der Gesamtstrom ergibt sich dann aus der Summe aller Teilströme unter Berücksichtigung der relativen Phasen:

$$I(x, t) = \Psi w E e^{i(kx - \omega t)} \sum_{m=1}^M (-1)^m e^{-ikx_m} = \Psi w E e^{i(kx - \omega t)} A'(\omega). \quad (3.7)$$

Dabei ist Ψ die Amplitude der einfallenden akustischen Welle und w der Fingerüberlapp des Empfangs-IDT. Sind Send- und Empfangs-IDT identisch, so weist der frequenzabhängige Term $A'(\omega)$ in obiger Gleichung den gleichen Verlauf auf wie der Frequenzgang eines Send-IDT (Gleichung 3.2). Für den resultierenden Frequenzgang (Übertragungsfunktion) $H(\omega)$ eines OFW-Bauteils mit identischen Send- und Empfangs-IDT erhält man somit:

$$H(\omega) = |A(\omega)| |A'(\omega)| = |A(\omega)|^2. \quad (3.8)$$

In Abbildung 3.5 ist die gemessene Durchlasskurve eines OFW-Bauteils sowie eine Berechnung auf Basis des Deltafunktionsmodells dargestellt.

Der vom Deltafunktionsmodell vorhergesagte Frequenzgang eines IDT stimmt im Bereich um die Grundmode bei $f_0 = 218\text{ MHz}$ gut mit der gemessenen Durchlaßkurve überein. Auch die Lage der Nebenmaxima wird durch das Deltafunktionsmodell richtig beschrieben. Große Abweichungen treten aber beim Abstrahlverhalten höherer Harmonischer auf. Nach dem Deltafunktionsmodell sollten bei einem IDT mit der in Abbildung 3.3 gezeigten Fingeranordnung alle ungeraden Harmonischen gleichstark abgestrahlt werden. In der Praxis zeigt sich dagegen, daß die 3. Harmonische bei $3f_0$ überhaupt nicht gemessen werden kann. Auch die 5. Harmonische ist viel stärker gedämpft als es das Deltafunktionsmodell vorhersagt. Der Grund dafür ist auf die Vernachlässigung des Elementfaktors in Gleichung (3.3) zurückzuführen. In Datta et al. [15] wird eine genauere Analyse des Elementfaktors durchgeführt. Demnach hängt der Elementfaktor neben der Frequenz auch noch vom Metallisierungsgrad η , also dem Verhältnis von Fingerbreite b zum Fingerabstand d , ab. Für einen IDT mit regelmäßiger Fingeranordnung wird der Elementfaktor

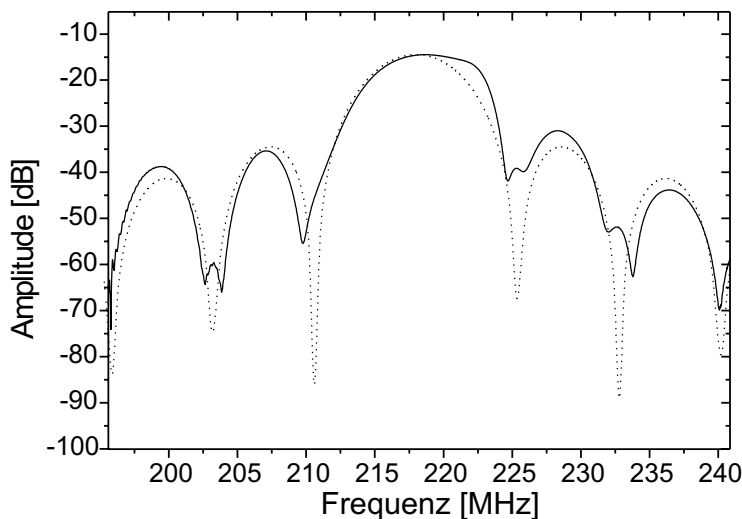


Abbildung 3.5: Vergleich zweier Durchlaufkurven eines OFW-Bauteils. Bei der durchgezogene Kurve handelt es sich um eine Messung, die gepunktete Linie entspricht einer Rechnung auf Basis des Deltafunktionsmodells. Das Bauteil besitzt gleiche Send- und Empfangs-IDT's mit jeweils 60 Fingern. Der Fingerabstand beträgt $8 \mu\text{m}$. Beim Substratmaterial handelt es sich um YZ- LiNbO_3 . Die Amplitude der berechneten Kurve ist auf das Maximum der experimentellen Kurve normiert.

beschrieben durch [16]:

$$E(\omega, \eta) \propto \frac{\sin(\pi\omega/2\omega_0)}{P_{s_0-1}(-\cos \pi\eta)} P_n(\cos \pi\eta) \quad \text{mit} \quad s_0 = kp/2\pi. \quad (3.9)$$

In dieser Gleichung sind P_n die Legendre-Polynome, wobei n die nächste größere ganze Zahl des Verhältnisses $\omega/2\omega_0$ darstellt. Berücksichtigt man diese Abhängigkeiten des Elementfaktors, so ergibt sich für die Übertragungsfunktion eines IDT:

$$\tilde{H}(\omega, \eta) = |E(\omega, \eta)A(\omega)|. \quad (3.10)$$

In Abbildung 3.6 ist der Elementfaktor als Funktion des Metallisierungsgrades für unterschiedliche Frequenzen aufgetragen. Da der Fingerabstand der in unserem Institut hergestellten Bauteile in der Regel doppelt so groß ist wie die Fingerbreite, ist vor allem der Fall interessant, bei dem das Metallisierungsverhältnis $\eta=0,5$ beträgt. Bei diesem Wert verschwindet der Elementfaktor für die dritte und siebte Harmonische. Neben der Grundfrequenz f_0 treten demnach nur Moden bei $5f_0$, $9f_0$, $13f_0$ u.s.w. auf. Allerdings werden diese Moden nicht gleichstark angeregt. Der Betrag des Elementfaktors ist für die 5. Harmonische ungefähr nur halb so groß, wie bei der Grundmode.

Analoge Berechnungen des Elementfaktors lassen sich auch für andere Fingeranordnungen durchführen. Besonders interessant sind dabei Multielektroden-IDT. Bei solchen Schallwandlern besitzen die einzelnen Finger einer Grundperiode keinen streng alternierenden Polaritätswechsel, sondern benachbarte Finger können auch auf gleichem Potential liegen. Bei einem sogenannten „Splitfinger“-IDT liegen jeweils benachbarte Finger paarweise auf gleichem Potential (Abbildung 3.10). Solche Schallwandler zeichnen sich dadurch aus, daß vor allem die erste und dritte Mode angeregt wird. Bei einem IDT, bei dem jeweils vier benachbarte Finger auf gleichem Potential liegen (Vierfachfinger), werden sogar die ersten vier ungeraden Moden angeregt.

OFW-Bauteile die auf höheren Harmonischen betrieben werden können, sind für Sensorikanwendungen besonders interessant. Einerseits kann eine Erhöhung der Betriebsfrequenz

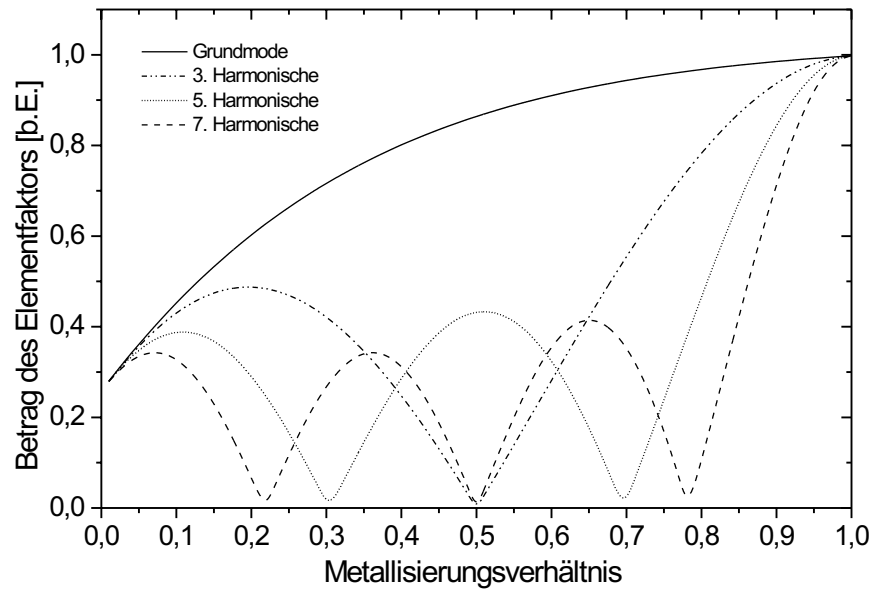


Abbildung 3.6: Betrag des Elementfaktors $E(\omega, \eta)$ für verschiedene Frequenzen als Funktion des Metallisierungsverhältnisses η .

auf bis zu einigen GHz eine deutliche Zunahme der Sensitivität bewirken, andererseits lassen sich mit Bauteilen die auf mehreren Moden betrieben werden können, typische frequenzabhängige Phänomene untersuchen. Wegen der geringen Bandbreite eines IDT ist dies sonst nicht möglich.

Um die Frequenzabhängigkeit von polymerbeschichteten Sensoren zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Multimodenbauteile mit Vierfachfingern hergestellt. In Abbildung 3.7 sind die gemessenen Durchlaßkurven der einzelnen Moden dargestellt. Als Substratmaterial wurde YZ-LiNbO₃ verwendet. Der Fingerabstand beträgt 4 μm und die Fingerbreite 2 μm . Mit jeweils acht Fingern pro elektrischer Periode ergibt sich eine theoretische Grundmode von 109 MHz. Weiterhin werden neben der Grundfrequenz auch die dritte, fünfte und siebte Harmonische abgestrahlt. Die gemessene Einfügungsdämpfung beträgt für die Grundmode 23 dB¹, 25 dB für die dritte Harmonische, 30 dB für die fünfte und 35 dB für die siebte Harmonische. Allerdings muß erwähnt werden, daß die elektrische Impedanz des OFW-Bauteils nur bei der Frequenz von 326 MHz mit der Meßelektronik übereinstimmt. Alle weiteren Moden besitzen eine abweichende Impedanz, die zu zusätzlichen reflexionsbedingten Verlusten bei der Ein- und Auskoppelung des elektrischen Signals führen (siehe Kapitel 3.3.3). Messungen mit einem externen Anpassungsnetzwerk haben ergeben, daß die Einfügungsdämpfung der fünften Harmonischen bei korrekter Anpassung von 30 dB auf etwa 25 dB sinkt.

¹Das Dezibel (dB) beschreibt den Logarithmus eines Leistungsverhältnisses: $10 \log(P_1/P_2)$

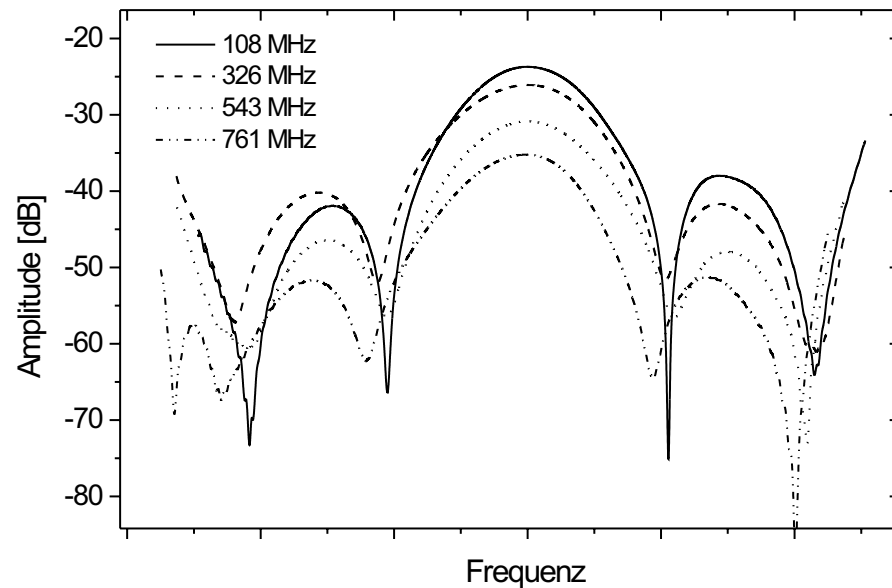


Abbildung 3.7: Durchlaßkurven der ersten vier ungeraden Moden eines OFW-Bauteils mit Vierfachfingern (siehe Bauteil Design: bn-109-44-312 in Kapitel 6.2.)

3.3 Störeffekte

Das Deltafunktionsmodell ist ein sehr vereinfachtes Modell zur Beschreibung der Übertragungsfunktion eines Interdigitalwandlers. Es ist lediglich in der Lage, die Frequenzen und unter Berücksichtigung des Elementfaktors, die relativen Amplituden der einzelnen Moden zu beschreiben. Im realen Betrieb treten jedoch zusätzliche Störeffekte auf, die durch das Deltafunktionsmodell nicht beschrieben werden können. Solche Störeffekte, auch Effekte 2. Ordnung genannt, sind auf die Umwandlung von elektrischer Energie in eine OFW und deren Ausbreitung zurückzuführen. Ihr Einfluß führt oft dazu, dass Theorie und Praxis erhebliche Diskrepanzen aufweisen. Im folgenden sollen einige der wichtigsten Störeffekte erläutert werden und eventuelle Unterdrückungsmöglichkeiten angegeben werden.

3.3.1 Elektrisches Übersprechen

Im Idealfall sollen Anregungs- und Empfangs-IDT eines OFW-Bauteils elektrisch voneinander entkoppelt sein. Das heißt, dass die eingespeiste elektrische Leistung vollständig in akustische Leistung umgewandelt wird und dann am Empfangs-IDT wieder zurück in elektrische Leistung transformiert wird. Allerdings sind die beiden IDT kapazitiv miteinander gekoppelt, so daß ein Teil des Eingangssignals direkt in den Empfangs-IDT einkoppeln kann. Lange Bonddrähte können diesen Effekt noch erheblich verstärken. Dieses elektrische Übersprechen ist frequenzabhängig. Mit zunehmender Frequenz verringert sich die kapazitive Reaktanz der IDT. Somit gewinnt dieser Störeffekt vor allem bei hohen Frequenzen an Bedeutung. Nach [17] führt das elektrische Übersprechen dazu, daß dem Frequenz- und Phasenspektrum ein störendes periodisches Signal (Ripple) der Frequenz $f_R = 1/\tau$ überlagert ist, wobei τ die Laufzeit der akustischen Welle darstellt.

Dies zeigt Abbildung 3.8 in der eine Messung des Frequenzspektrums eines gebondeten

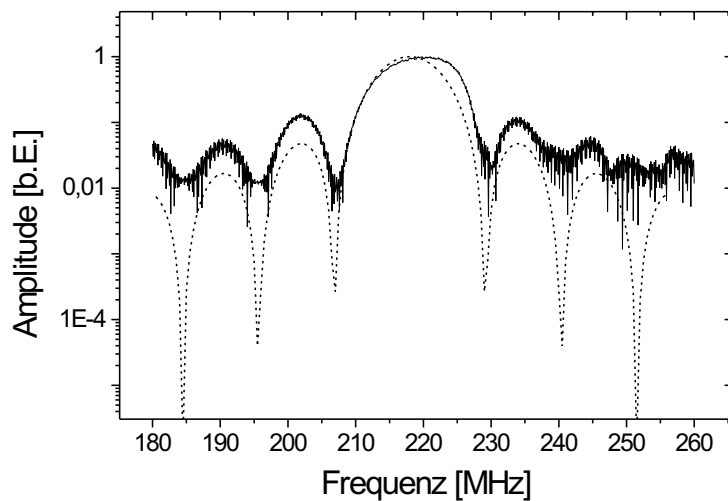


Abbildung 3.8: Auswirkungen des elektrischen Übersprechens. Die durchgezogene Linie stellt eine Messung eines gebondeten OFW-Bauteils dar, die gestrichelte Linie ist eine Berechnung auf Basis des Deltafunktionsmodells.

OFW-Bauteils und das nach dem Deltafunktionsmodell berechnete Frequenzspektrum dargestellt sind. Deutlich zu erkennen ist das „hochfrequente“ Signal, das dem Frequenzspektrum überlagert ist.

Um die Einflüsse des elektrischen Übersprechens möglichst gering zu halten, müssen geeignete Abschirmmaßnahmen getroffen werden. Zum Beispiel kann eine geerdete Metall-elektrode zwischen den IDT den Effekt stark reduzieren. Desweiteren sollten Bonddrähte so kurz wie möglich gehalten werden.

3.3.2 Reflexionen

Reflexionen von OFW treten immer dann auf, wenn das Substrat, auf dem sich die Welle ausbreitet, Unstetigkeitsstellen aufweist. Solche Reflexionszentren können zum Beispiel topographische Änderungen der Oberfläche sein. Trifft die Welle auf eine Stufe oder auf einen Graben im Substrat, so wird ein Teil der akustischen Energie in Form einer rücklaufenden Welle reflektiert. Eine weitere Unstetigkeit in piezoelektrischen Materialien sind Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit im Bereich der Laufstrecke. Ist ein Teilbereich des Substrats z.B. durch einen elektrisch gut leitenden Metallfilm kurzgeschlossen, so treten an den Grenzbereichen ebenfalls Reflexionen auf.

Die periodisch angeordneten Metallfinger eines IDT stellen sowohl mechanische als auch elektrische Unstetigkeitsstellen dar. Dies führt zu ungewollten Reflexionen der akustischen Welle an jedem einzelnen IDT-Finger. Die Auswirkungen solcher Reflexionen sind Mehrfachdurchläufe der OFW: Die vom Sende-IDT erzeugte Welle wird am Empfangs-IDT detektiert, teilweise aber auch zum Eingangswandler zurückreflektiert. Da auch hier wieder Reflexionen auftreten, erreicht die reflektierte Welle den Empfangswandler erneut nach der dreifachen Zeit der eigentlichen Signallaufzeit („triple transit“-Signale). Bei einem induktiv gekoppelten OFW-Bauteil treten im Gegensatz zu gebondeten Bauteilen die Reflexionssignale nach der doppelten Laufzeit auf („double transit signal“). Dies ist darauf zurückzuführen, daß die IDT bei solchen Bauteilen gleichermaßen als Sender und Empfänger arbeiten. Abbildung 3.9 ist das Zeitspektrum eines induktiv gekoppelten Bauteils abgebildet. Das erste Maximum bei $2,5 \mu\text{s}$ entspricht der Zeit, die die Welle zum

einmaligen Durchqueren der Laufstrecke benötigt. Die weiteren Signale kommen durch mehrmaliges Passieren der Laufstrecke der reflektierten Wellen zustande.

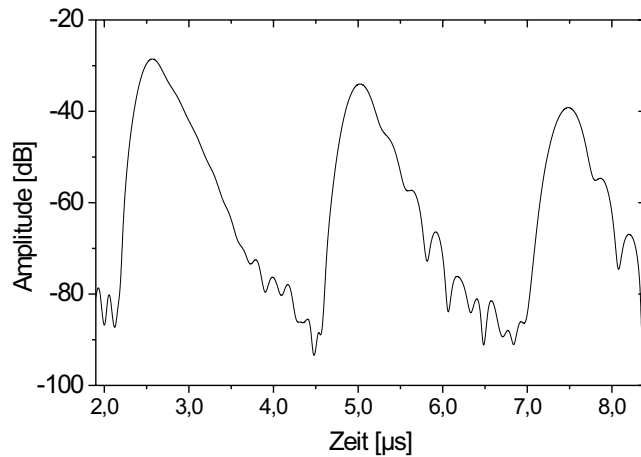


Abbildung 3.9: Zeitspektrum eines induktiv gekoppelten Bauteils mit 120 Fingerpaaren. Die vielen Finger der Schallwandler bewirken eine Reflexion der Welle und somit weitere Maxima. Die verbreiterte abfallende Flanke der einzelnen Signale, kann auf Reflexionen innerhalb der IDT zurückgeführt werden.

Eine weitere Auswirkung von Reflexionen kann aus der Form der Zeitsignale abgeleitet werden. Die einzelnen Maxima weisen einen steilen Anstieg auf, fallen aber nur relativ langsam wieder ab. In erster Näherung kann die abfallende Flanke durch eine Gerade, bzw. wenn die Kurve im linearen Maßstab aufgetragen wird, durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. Die Ursache für diese asymmetrische Verbreiterung ist auf Reflexionen der akustischen Welle an den Metallfingern innerhalb der Schallwandler zurückzuführen. Der exponentielle Abfall deutet auf einen durch Reflexionen verursachten „Zerfall“ der Welle hin. Die Mehrfachreflexionen innerhalb der IDT bewirken eine Verbreiterung der abfallenden Flanke.

Die Konsequenzen von Reflexionen sind zum einen, daß dem Frequenz- und Phasenspektrum, wie beim elektrischen Übersprechen, ein störendes Signal überlagert ist. Die „triple transit signale“ führen zu Störungen der Frequenz $f_R = 1/2\tau$, bei induktiven Bauteilen beträgt diese Frequenz $f_R = 1/\tau$. Zum anderen kann die reflexionsbedingte Verbreiterung der Zeitsignale zu erheblichen meßtechnischen Problemen führen: Bei sehr kleinen Laufstrecken können die einzelnen Maxima des Zeitspektrums miteinander überlappen. In diesem Fall kann das eigentliche Signal der akustischen Welle nicht mehr eindeutig von den reflektierten Signalen getrennt werden. Eine detaillierte Beschreibung der Meßtechnik findet sich in Kapitel 5.

Antireflexstrukturen

Um die störenden Auswirkungen von Reflexionen zu minimieren, werden in der Praxis spezielle IDT-Strukturen verwendet. Ein häufig benutztes Design sind die sogenannten „Splitfinger“-Interdigitalwandler. Wie in Abbildung 3.10 zu erkennen ist, liegen bei diesen Schallwandlern jeweils benachbarte Finger auf gleichem elektrischen Potential. Dadurch stimmt die Periode der Reflexionszentren Λ_m nicht mit der Periode der Partialwellenquellen der akustischen Welle Λ_e überein. Konstruktive Interferenz der reflektierten Wellen findet daher nur bei den Frequenzen statt, die nicht mit den akustischen Moden der Schallwandler übereinstimmen.

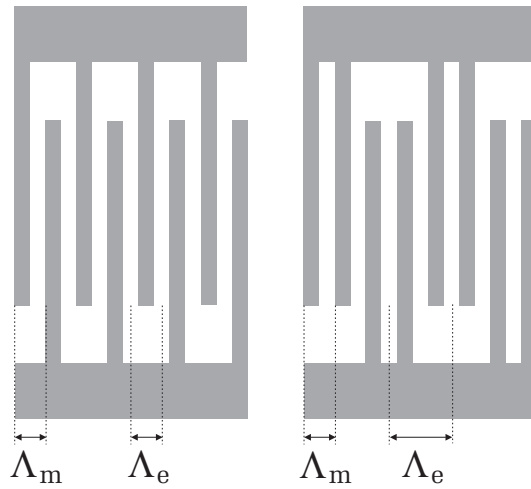


Abbildung 3.10: Prinzipdarstellungen zweier Interdigitalwandler. Bei dem im Bild links dargestellten Wandler handelt es sich um eine konventionelle Struktur mit Einfachfingern. Die zweite Struktur zeigt einen Wandler mit Doppelfingern. Solche „Splitfinger“-Interdigitalwandler weisen für die abgestrahlten akustischen Moden einen kleinen Reflexionskoeffizienten auf.

Für eine genaue Betrachtung des Reflexionsverhaltens benötigt man die Frequenzabhängigkeit des Reflexionskoeffizienten R eines IDT. In erster Näherung kann der Schallwandler durch ein Reflexionsgitter mit N Fingern und der Gitterkonstanten Λ_m angenähert werden [18]

$$R(\omega) \propto \tilde{r}(\omega) \frac{\sin [N\pi(\omega - \omega_0)/\omega_0]}{\sin [\pi(\omega - \omega_0)/\omega_0]}, \quad (3.11)$$

wobei $\tilde{r}(\omega)$ der Reflexionskoeffizient eines einzelnen Fingers ist, der wiederum selbst frequenzabhängig sein kann und ω_0 durch $\omega_0 = \pi v/\Lambda_m$ beschrieben wird. Vernachlässigt man die Frequenzabhängigkeit von \tilde{r} , so besitzt der Reflexionskoeffizient die gleiche Frequenzcharakteristik wie das Frequenzspektrum eines IDT (Gleichung 3.4). Bei einem Schallwandler mit einfacher Fingeranordnung liegen die akustischen Moden daher genau bei den Frequenzen bei dem auch der Reflexionskoeffizient ein Maximum aufweist. „Splitfinger“-Interdigitalwandler haben bei gleicher Fingergeometrie den gleichen Reflexionskoeffizienten. Die doppelt so große elektrische Periode führt aber dazu, daß die Reflexionsmaxima zwischen den akustischen Moden liegen (Abbildung 3.11). Der Reflexionskoeffizient ist daher deutlich kleiner als bei IDT mit Einfachfingern.

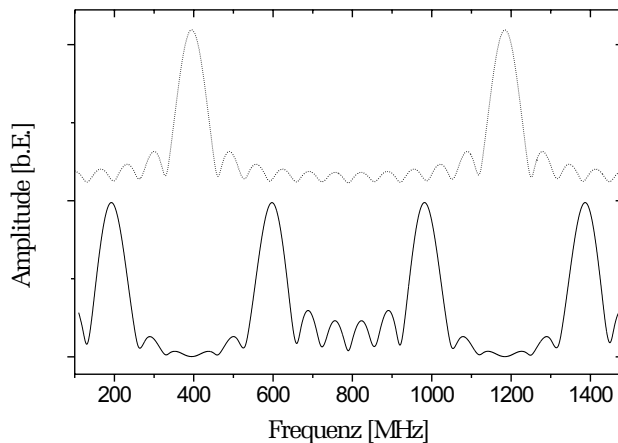


Abbildung 3.11: Frequenzabhängigkeit des Reflexionsfaktors (gestrichelte Kurve) und Frequenzspektrum (durchgezogene Kurve) eines „Splitfinger“-Interdigitalwandlers. (Substratmaterial: Quarz, Fingerabstand: $2 \mu\text{m}$)

„Splitfinger“-Schallwandler haben den entscheidenden Nachteil, daß die Frequenzen der abgestrahlten Moden bei gleichbleibendem Fingerabstand nur halb so groß sind wie die

Frequenzen von Einfachfinger-IDT. Da OFW-Bauteile mit hohen Frequenzen besonders empfindlich auf Änderungen der Oberflächeneigenschaften reagieren, ist man für Sensorikanwendungen an Bauteilen mit möglichst hohen Frequenzen interessiert. Um mit solchen Schallwandlern die gleiche Frequenz zu erhalten, müßte man die Fingerbreite und den Fingerabstand der Schallwandler halbieren. In der Praxis ist dies jedoch nicht ohne weiteres möglich, da die Größen der Fingerstrukturen durch den Herstellungsprozeß begrenzt sind.

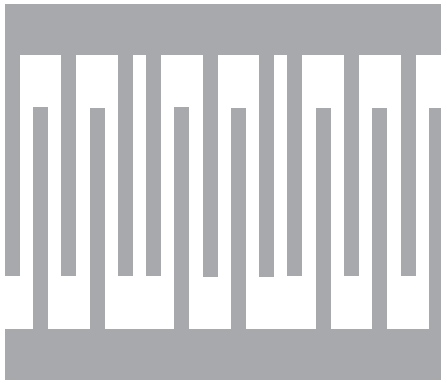


Abbildung 3.12: Prinzipdarstellung eines IDT dessen Finger in einer 5/6-Struktur angeordnet sind. Die Grundperiode besteht aus fünf Fingern mit abwechselnder Polarität. Jeder sechste Finger liegt auf gleichem elektrischen Potential wie der fünfte Finger.

Ein anderes IDT-Design, das eine nicht so hohe Frequenzreduktion gegenüber Einfachfingerwandlern aufweist und ebenfalls einen kleinen Reflexionsfaktor besitzt, sind Schallwandler deren Finger in der elektrischen Grundperiode „unregelmäßig“ angeordnet sind. Abbildung 3.12 zeigt einen IDT dessen Finger in einer 5/6-Struktur angeordnet sind. Jeweils fünf benachbarte Finger liegen auf abwechselndem Potential. Der folgende sechste Finger besitzt aber das gleiche Potential wie der fünfte Finger.

Das Frequenzspektrum eines IDT mit 5/6-Struktur kann auch mit dieser Fingeranordnung mit Hilfe des Deltafunktionsmodells berechnet werden. Um die Potentialgleichheit des ersten und des letzten Fingers einer Grundperiode zu gewährleisten, summiert man am besten über alle elektrische Grundperioden des IDT. In Analogie zu Gleichung (3.2) erhält man:

$$\psi(x, t) = EV_0 e^{i(kx + \omega t)} A(\omega)$$

$$\text{mit } A(\omega) = e^{\pi\omega d/v} \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^4 (-1)^n e^{i(5m+n)} \quad (3.12)$$

Dabei ist $A(\omega)$ der Feldfaktor, M die Anzahl der Grundperioden, d steht für den Fingerabstand und v ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der OFW im Substrat. In Abbildung 3.13 ist eine numerische Berechnung des Betrags des Feldfaktors mit 10 Grundperioden und der entsprechende Reflexionskoeffizient zu sehen. Dabei wurde als Substratmaterial STX-Quarz mit einer Ausbreitungsgeschwindigkeit $v=3158$ m/s angenommen. Der Fingerabstand beträgt $2 \mu\text{m}$.

Da auch bei dieser Fingeranordnung die akustischen Moden nicht bei den Maxima des Reflexionskoeffizienten liegen, sind ähnlich wie bei „Splitfinger“-Schallwandlern, Reflexionen der akustischen Welle weitgehend unterdrückt. Der Vorteil dieser Schallwandler ist zudem, daß die Frequenzen der akustischen Moden größer sind als bei „Splitfinger“-Wandlern die

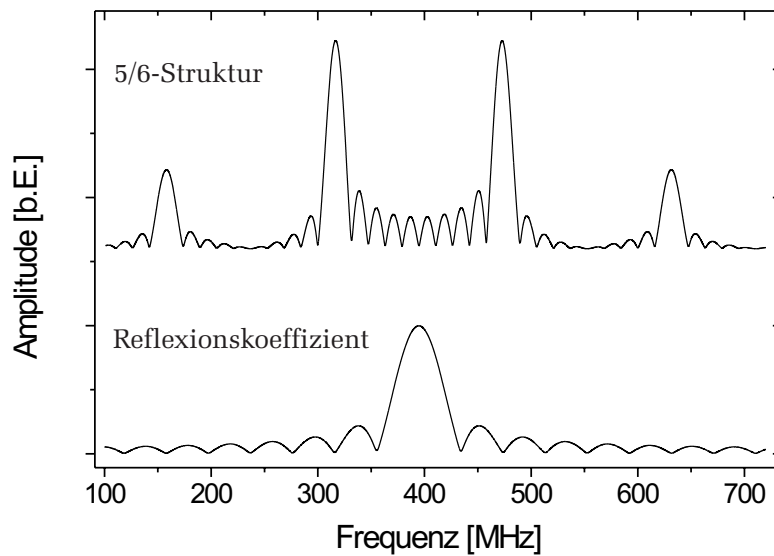


Abbildung 3.13: Berechnetes Frequenzspektrum eines IDT mit 5/6-Fingeranordnung und der dazugehörige Reflexionskoeffizient. Die akustischen Moden liegen nicht bei den Maxima des Reflexionskoeffizienten.

eine gleiche Fingergeometrie besitzen. Am besten läßt sich dies anhand eines Zahlenbeispiels verdeutlichen: Bei einer Fingerbreite und einem Fingerabstand von jeweils $2\text{ }\mu\text{m}$ erhält man eine Grundperiode von $20\text{ }\mu\text{m}$. Daraus resultiert für STX-Quarz eine Frequenz der ersten Mode von 159 MHz. Diese Frequenz ist aber, wie aus Abbildung 3.13 ersichtlich, gegenüber den höheren Moden unterdrückt, so daß vor allem die höheren Moden bei der doppelten und der dreifachen Frequenz angeregt werden. Bei den hergestellten Bauteilen konnte die erste Mode überhaupt nicht angeregt werden. Die gemessene Einfügungsdämpfung der zweiten Mode bei 318 MHz betrug nur 22 dB und bei der dritten Mode ungefähr 35 dB. Mit diesem IDT-Design ergibt sich also eine dominierende Frequenz von 318 MHz. Bei einem „Splitfinger“-IDT liegt die Frequenz der dominierenden Grundmode bei den gleichen angegebenen Fingerdimensionen dagegen nur bei 197 MHz. Die „Betriebsfrequenz“ eines „Splitfinger“-Schallwandlers ist also gegenüber Einfachfinger-IDT um einen Faktor 2 reduziert, bei einer 5/6-Struktur jedoch nur um den Faktor 1,25.

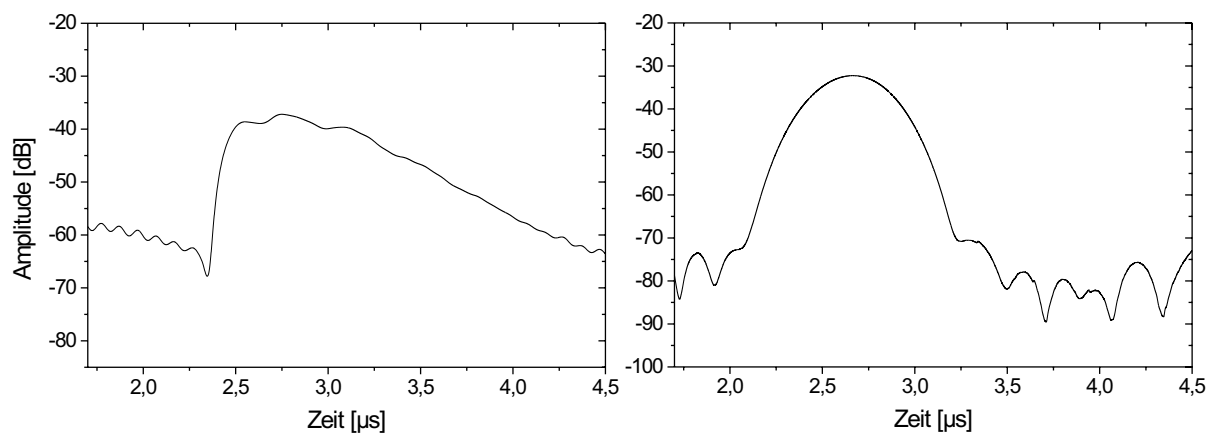


Abbildung 3.14: Vergleich des Zeitspektrums eines IDT mit Einfachfingern (links) und eines IDT mit einer 5/6-Fingeranordnung (rechts). Bauteilparameter: 440 Finger auf STX-Quarz.

In Abbildung 3.14 ist das Zeitspektrum eines IDT mit Einfachfingern und eines IDT mit

einer 5/6-Fingeranordnung dargestellt. Die asymmetrische Verbreiterung ist, wie bereits erwähnt, auf Reflexionen innerhalb der IDT zurückzuführen. Werden dagegen die IDT-Finger in einer 5/6-Antireflexstruktur angeordnet, ergeben sich symmetrische Zeitsignale.

3.3.3 Elektrische Fehlanpassung

Um eine Hochfrequenzleistung möglichst effektiv in ein OFW-Bauteil einzuspeisen bzw. auszukoppeln, muß die elektrische Impedanz des Bauteils Z_{OFW} an die Impedanz der Meßelektronik Z_0 angepaßt sein. Eine optimale Leistungsübertragung ist nur dann gewährleistet, wenn die Bauteilimpedanz gerade der komplex konjugierten Impedanz der Signalquelle entspricht. Da in der HF-Meßtechnik ein Impedanzstandard von $Z_0 = 50 \Omega$ vorliegt, muß die Impedanz des OFW-Bauteils ebenfalls diesen Wert besitzen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, kommt es an der Stellen des Impedanzsprungs zu unerwünschten Reflexionen des HF-Signals. Für die Einkoppelung eines Signals in das Bauteil heißt dies, daß ein Teil der Leistung zurück zur Quelle reflektiert wird. Dieser Anteil kann dann nicht mehr zur Generierung einer Oberflächenwelle genutzt werden. Eine elektrische Fehlanpassung führt daher stets zu einer Erhöhung der Einfügedämpfung.

Um einen maximalen Wirkungsgrad bei der Wandlung von elektrischer Leistung in akustische Leistung zu erzielen, müssen die IDT-Parameter so gewählt werden, daß das Bauteil eine intrinsische Impedanz von 50Ω besitzt. Dazu ist es notwendig die impedanzbestimmenden Größen der Schallwandler zu kennen. Allerdings gestaltet sich eine exakte theoretische Beschreibung der Impedanz äußerst schwierig, da dazu der elektrische Feldverlauf im Substrat bekannt sein muß. Es muß daher auf Näherungsmethoden zurückgegriffen werden.

Eine sehr vereinfachte Näherung wurde von Smith et al. [19] vorgeschlagen. In diesem Modell wird der reale Feldverlauf durch ein homogenes Feld zwischen benachbarten Fingern angenähert (Abbildung 3.15). Bei der sogenannten Quersfeldnäherung (crossed-field model) verläuft das Feld, ähnlich wie bei einem Schwingquarz, senkrecht zur Substratoberfläche. Die Längsfeldnäherung (in-line field model) basiert dagegen auf einem Feldverlauf parallel zur Substratoberfläche. Welches Modell am besten geeignet ist den realen Feldverlauf wiederzugeben, hängt vom verwendeten Substratmaterial und insbesondere vom piezoelektrischen Tensor ab. Für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien, STX-Quarz und LiNbO_3 , ist die Quersfeldnäherung die bessere Beschreibung.

Mit den angenäherten Feldverläufen, kann wie in Abbildung 3.15 dargestellt, ein Ersatzschaltbild eines IDT abgeleitet werden. In der Quersfeldnäherung ergibt sich eine Parallelschaltung aus der IDT-Kapazität C_T und der akustischen Admittanz (Leitwert) $Y_a = G_a + iB_a$, wobei G_a und B_a den Realteil (Konduktanz) und den Imaginäranteil (Suszeptanz) der Admittanz darstellen. In der Längsfeldnäherung läßt sich das Ersatzschaltbild durch eine Reihenschaltung der IDT-Kapazität C_T mit der Impedanz $Z_a = R_a + iX_a$ beschreiben. Hier beschreibt R_a den Widerstand und X_a den Blindwiderstand (Reaktanz) des Schallwandlers.

Eine analytische Auswertung der Ersatzschaltbilder ist nur für die Quersfeldnäherung

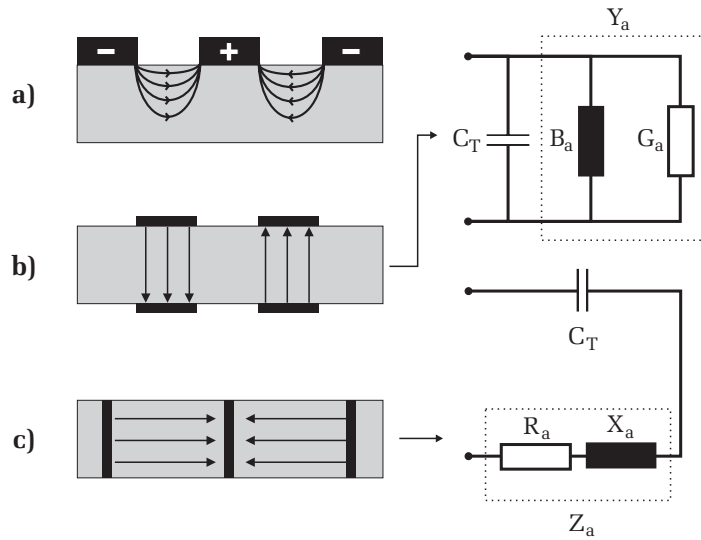


Abbildung 3.15: Unterschiedliche Näherungen des Feldverlaufs in einem Schallwandler und das daraus resultierende Ersatzschaltbild eines IDT. a) realer Feldverlauf. b) Querfeldnäherung. c) Längsfeldnäherung.

möglich [19]. Man erhält für die elektrischen Kenngrößen:

$$G_a(f) = 2G_0 \left[\tan \frac{\theta}{4} \sin \frac{N\theta}{2} \right]^2 \quad (3.13)$$

$$B_a(f) = G_0 \tan \frac{\theta}{4} \left[4N + \tan \frac{\theta}{4} \sin N\theta \right], \quad (3.14)$$

$$\text{mit } G_0 = f_0 C_s K^2 \quad \text{und} \quad \theta = 2\pi \frac{f}{f_0}.$$

In Gleichung (3.13) und (3.14) stellt f_0 die Mittenfrequenz des IDT dar, N beschreibt die Anzahl der Fingerpaare, C_s ist die Kapazität eines einzelnen Fingerpaares und K^2 steht für die elektromechanische Kopplungskonstante.

Mit der Kenntnis von G_a und B_a kann nun die Gesamtimpedanz eines IDT berechnet werden. Addiert man zur akustischen Admittanz Y_a noch den Leitwert der IDT-Kapazität $Y_C = 2\pi i f C_T$ und bildet hiervon den Kehrwert, so erhält man für die Impedanz eines IDT in der Querfeldnäherung:

$$Z_{IDT}(f) = \frac{1}{G_a(f) + i \left[B_a(f) + 2\pi f C_T \right]}. \quad (3.15)$$

In Abbildung 3.16 ist der berechnete Verlauf des Real- und Imaginärteils der Impedanz eines IDT dargestellt. Der Schallwandler besitzt eine Mittenfrequenz von $f_0 = 218$ MHz. Als Substratmaterial wurde YZ-LiNbO₃ angenommen mit einer Kopplungskonstante von $K^2 = 0,046$. Nach [20] beträgt die Kapazität eines Fingerpaares pro Längeneinheit auf LiNbO₃ $C_0 = 4,6$ pF/cm. Mit diesem Wert und einem Fingerüberlapp von $w = 2$ mm, kann die Kapazität $C_s = wC_0$ eines Fingerpaares und die Gesamtkapazität $C_T = NwC_0$ des IDT berechnet werden.

Wie man aus Abbildung 3.16 entnehmen kann, ist der Schallwandler mit den gewählten Parametern nicht optimal angepaßt. Ideal wäre für den Realteil der Impedanz ein Wert

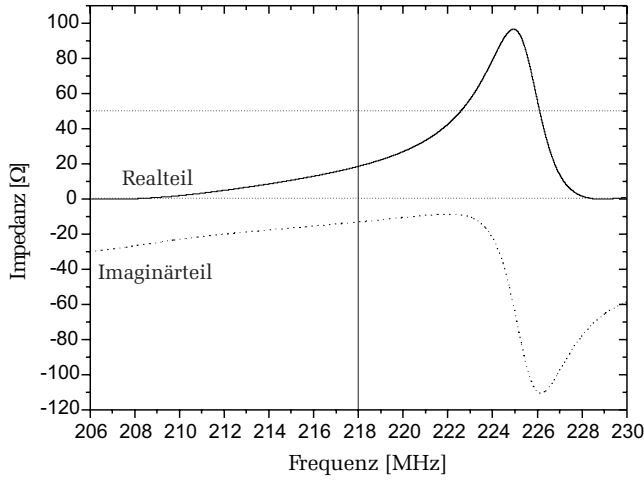


Abbildung 3.16: Berechneter Frequenzgang des Real- und Imaginärteils der Impedanz eines IDT mit einer Mittenfrequenz von 218 MHz auf LiNbO₃. Der Schallwandler besitzt 20 Fingerpaare mit einem Fingerüberlapp von 2 mm.

von 50 Ω und für den Imaginärteil 0 Ω . Tatsächlich erhält man aber bei der Mittenfrequenz, für den Realteil einen Wert von 19 Ω und für den Imaginärteil -13Ω .

Um optimale Impedanzwerte zu erhalten, müssen die IDT-Parameter modifiziert werden. Allerdings ist der Variierungsbereich der impedanzbestimmenden Größen sehr eng: Durch die Sensorikanwendung sind in der Regel das Substrat und damit die Materialparameter K^2 und C_0 vorgegeben. Auch die Anzahl der Fingerpaare N sollte nicht zu stark variiert werden, da diese die gewünschte Bandbreite bestimmt. Somit bleibt als einziger freier Parameter nur der Fingerüberlapp w übrig. Mit dieser Größe alleine kann aber ein IDT nicht angepaßt werden. Halbiert man zum Beispiel den Fingerüberlapp auf 1 mm so erhöht sich, bei der Verwendung der oben genannten Parameter, zwar der Realteil auf 39 Ω , gleichzeitig verringert sich aber auch der Imaginärteil auf -33Ω . In der Praxis ist deshalb des öfteren eine externe Schaltung notwendig, die das OFW-Bauteil auf die optimale Impedanz anpaßt.

Die bisherige Diskussion der Impedanz bezog sich auf einen einzigen IDT und ist auf gebondetet OFW-Bauteile direkt übertragbar². Bei der Verwendung eines induktiv gekoppelten Bauteils muß dagegen Gleichung (3.15) modifiziert werden. In diesem Fall muß das gesamte OFW-Bauteil samt der Primärspule eine Impedanz von $Z_{OFW}=50 \Omega$ aufweisen. Abbildung 3.17 zeigt das Ersatzschaltbild eines induktiv angekoppelten Bauteils entsprechend der Geometrie aus Abbildung 3.2 [21].

Die Sekundärseite setzt sich zusammen aus den beiden IDT-Impedanzen (Gleichung 3.15), die mit der Sekundärspule (Induktivität L_s) miteinander verbunden sind. R_s steht für den ohmschen Widerstand der Sekundärspule. Primärseitig besteht das Ersatzschaltbild aus der Primärspule mit der Induktivität L_p und dessen Widerstand R_p . Die Kopplung von Primär- und Sekundärseite wird durch die Gegeninduktivität L_{ps} beschrieben.

Mit dieser Anordnung erhält man für die Gesamtimpedanz Z_{OFW} eines induktiv gekoppelten Bauteils:

$$Z_{ofw} = R_p + i\omega L_p + \frac{\omega^2 L_{ps}^2}{i\omega L_s + R_s + 2Z_{IDT}}. \quad (3.16)$$

Weitere detaillierte Informationen zur Impedanz eines induktiv gekoppelten Bauteils, ins-

²Eventuell muß noch zusätzlich die Impedanz der Bonddrähte berücksichtigt werden

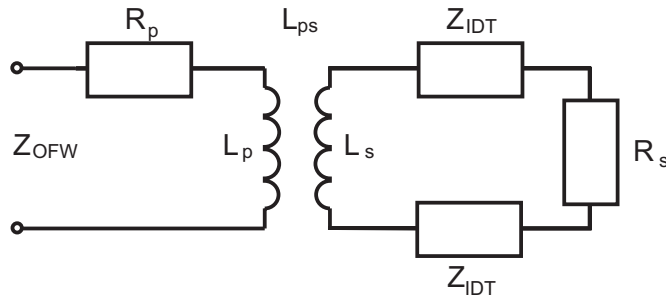


Abbildung 3.17: Ersatzschaltbild eines induktiv gekoppelten OFW-Bauteils. Die Schaltung setzt sich auf der Sekundärseite zusammen aus den beiden IDT-Impedanzen Z_{IDT} , der Sekundärinduktivität L_s sowie den ohmschen Widerstand R_s . Die Primärseite wird durch den Widerstand R_p sowie der Primärinduktivität L_p beschrieben. L_{ps} steht für die Gegeninduktivität.

besondere numerische Berechnungen der Induktivitäten, finden sich in [11].

Impedanzanpassung

Da die freien Designparameter eines OFW-Bauteils kaum eine Optimierung der Impedanz zulassen, ist man in der Praxis auf eine Zusatzschaltung angewiesen, die die Impedanz des Bauteils auf die geforderte Impedanz von $50\ \Omega$ transformiert. Die Impedanzanpassung geschieht am einfachsten unter Zuhilfenahme des sogenannten Smithdiagramms. Dabei handelt es sich um eine Darstellung der Reflexionsfaktor-Ebene in Polarkoordinaten mit Hilfslinien für die entsprechenden Impedanzen. Impedanz und Reflexionsfaktor sind über die bilineare Gleichung [22]:

$$r = \frac{z - 1}{z + 1}, \quad (3.17)$$

miteinander verknüpft. Dabei steht z für die auf Z_0 normierte Impedanz, hier $z = Z/50\ \Omega$. Aus dieser Gleichung folgt, daß für $z = 1$, bzw. $Z = 50\ \Omega$ der Reflexionskoeffizient verschwindet. In diesem Fall ist das Bauteil optimal angepaßt.

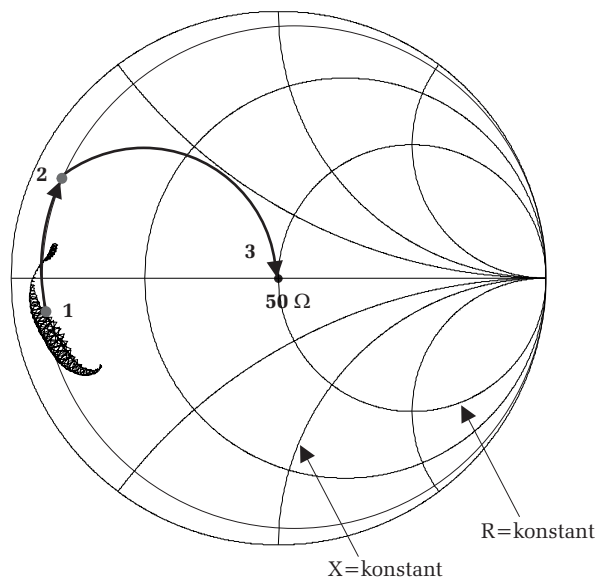


Abbildung 3.18: Reflexionskoeffizient eines induktiv gekoppelten Bauteils dargestellt im Smithdiagramm. Ebenfalls eingezeichnet sind Hilfslinien, die die entsprechenden Impedanzen charakterisieren. Geschlossene Kreise stellen Orte konstanten Widerstands dar. Die Kreissegmente kennzeichnen die Punkte konstanter Reaktanz. Im Mittelpunkt des Smithdiagramms verschwindet der Reflexionsfaktor. Dies entspricht einer Impedanz von $Z = 50\ \Omega$.

Abbildung 3.18 zeigt den Verlauf des Reflexionskoeffizienten eines induktiv gekoppelten Bauteils. Bei der Mittenfrequenz, im Diagramm durch Punkt 1 gekennzeichnet, beträgt

der Realteil des Reflexionsfaktors $\Re(r) = -0,9$ und der Imaginärteil $\Im(r) = -0,15$. Dies entspricht einem Widerstand von $R = 2,3 \Omega$ und einer Reaktanz von $X = 4,1 \Omega$. Um nun auf den gewünschten Impedanzwert zu kommen, muß durch Hinzufügen von konzentrierten Elementen (Kapazität, Induktivität), die Kurve derart verschoben werden, daß sie bei der Mittenfrequenz exakt im Mittelpunkt des Smithdiagramms liegt. Fügt man z.B. dem OFW-Bauelement eine in Serie geschaltete Induktivität hinzu, so ändert sich dadurch nicht der Widerstand, sondern nur die Reaktanz des Bauteils. Eine serielle Induktivität bewirkt also, daß Punkt 1 entlang des Kreises: $R = 2,3 \Omega$ im Uhrzeigersinn verschoben wird (z.B. nach Punkt 2). Das gleiche gilt für eine serielle Kapazität. Diese bewirkt aber eine Verschiebung entgegen des Uhrzeigersinns. Um nun von Punkt 2 zu Punkt 3 (50Ω) zu gelangen, muß noch eine parallele Kapazität hinzugeschaltet werden³. Eine Anpassungsschaltung, wie sie in der Praxis verwendet wird, zeigt Abbildung 3.19.

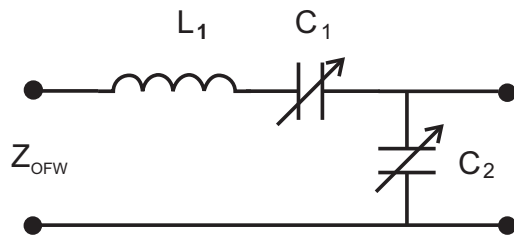


Abbildung 3.19: Schaltung zur Anpassung der Impedanz eines OFW-Bauteils. Da Induktivitäten in der Regel sehr hohe Toleranzen besitzen wählt man diese größer als es die Rechnung vorgibt. Der Feinabgleich erfolgt dann durch eine zusätzliche in Serie geschaltete einstellbare Kapazität C_1 , die den Reaktanzwert der Induktivität auf den berechneten Wert erniedrigt.

Bild 3.20 zeigt nochmals den Reflexionsfaktor eines induktiv gekoppelten Bauteils, dessen Impedanz mit der Schaltung aus Abbildung 3.19 auf den Normwert von $Z = 50 \Omega$ transformiert wurde.

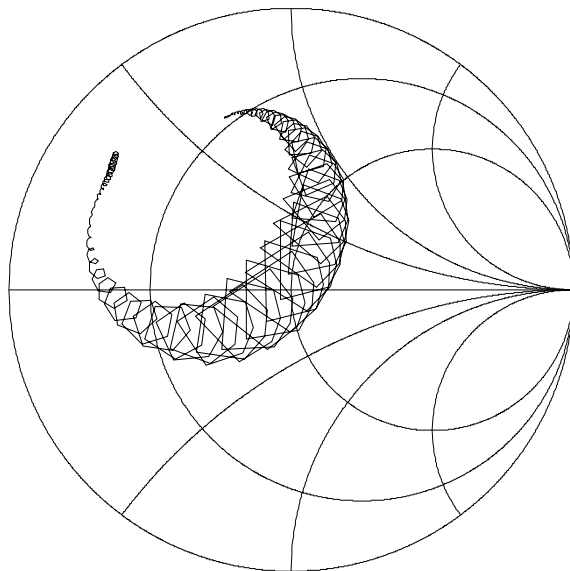


Abbildung 3.20: Reflexionskoeffizient eines induktiv gekoppelten Bauteils mit externer Impedanzanpassung. Die Impedanz bei der Mittenfrequenz beträgt $Z = 50 \Omega$.

³Das Hinzufügen von parallelen Elementen bewirkt ebenfalls eine Verschiebung entlang eines Kreises. Diese Kreise bzw. Kreissegmente erhält man, wenn man die Orte konstanter Konduktanz und Suszeptanz in das Diagramm einzeichnet. Um das Diagramm überschaubar zu halten, wurde auf deren Darstellung verzichtet.

Kapitel 4

Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen

Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, besitzen akustische Oberflächenwellen die Eigenschaft, daß die Auslenkungskomponenten, und damit verbunden die akustische Energie der Welle, in einem kleinen Bereich nahe der Substratoberfläche konzentriert sind. Aus dieser Tatsache folgt unmittelbar, daß die Welleneigenschaften besonders empfindlich auf Veränderungen der Oberfläche reagieren. Wird die Laufstrecke mit einem reaktiven Film beschichtet, der spezifische Wechselwirkungen mit der Umgebung eingehen kann, so lassen sich diese Wechselwirkungen indirekt über die Änderung der Welleneigenschaften detektieren. Dies stellt das Grundprinzip der Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen dar.

Allgemein läßt sich eine Oberflächenwelle $\mathbf{u}(x, y, z, t)$ die sich in x -Richtung ausbreitet darstellen durch

$$\mathbf{u}(x, y, z, t) = \mathbf{u}_0(y, z) \exp(i\omega t - \gamma x). \quad (4.1)$$

Bei γ handelt es sich um den sogenannten (komplexen) Ausbreitungsfaktor der Welle, der sowohl die Wellenzahl k als auch die Dämpfung, charakterisiert durch die Dämpfungskonstante α , beschreibt:

$$\gamma = \alpha + ik = \alpha + i\frac{\omega}{v}. \quad (4.2)$$

Kommt es nun aufgrund einer Sensorreaktion zu einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften, so spiegelt sich dies in einer Änderung des Ausbreitungsfaktors wieder. Bei konstanter Frequenz gilt:

$$\Delta\gamma = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\alpha}\right)\Delta\alpha + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial v}\right)\Delta v = \Delta\alpha - ik_0\frac{\Delta v}{v_0}, \quad (4.3)$$

bzw. in normierter Form dargestellt [23]

$$\frac{\Delta\gamma}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - i\frac{\Delta v}{v_0}. \quad (4.4)$$

Bei den indizierten Größen k_0 und v_0 handelt es sich um Wellenzahl und Ausbreitungsgeschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle. Verändert eine Sensorreaktion die Filmeigenschaften und damit die physikalischen Randbedingungen, so führt dies zu Änderungen der Ausbreitungsgeschwindigkeit $\Delta v/v_0$ und der Dämpfung $\Delta\alpha/k_0$ der Oberflächenwelle.

Es gibt zahlreiche physikalische Parameter die Einfluß auf die Ausbreitung einer Oberflächenwelle haben. Die wichtigsten werden durch die folgende Gleichung zusammengefaßt [20]:

$$d\gamma = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)dc + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\rho_F}\right)d\rho_F + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\sigma}\right)d\sigma + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\epsilon}\right)d\epsilon + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_F}\right)dc_F + \dots, \quad (4.5)$$

mit:

c: elastische Konstanten (Substrat)	ρ_F : Flächendichte der Oberfläche des Sensors
σ : elektrische Leitfähigkeit	ϵ : Dielektrizitätskonstante
T: Temperatur	c_F : (visko)elastische Konstanten (Sensorfilm)

Die Beschreibung der konkreten Auswirkungen dieser Parameter auf die Welleneigenschaften ist Gegenstand dieses Kapitels. Für die Gassensorik sind vor allem Störungen, bedingt durch eine Belegung der Sensoroberfläche mit einem viskoelastischen Film, sowie der Einfluß der Temperatur von besonderem Interesse. Der Einfluß der Flächendichte, die Auswirkungen von Änderungen der elastischen Konstanten des Polymerfilms als auch die Temperaturabhängigkeit des Substrats und des Polymerfilms werden daher besonders detailliert behandelt.

4.1 Viskoelastische Eigenschaften von Polymeren

Polymere¹, auch Makromoleküle genannt, bestehen aus einer Vielzahl von sequentiell angeordneten, niedermolekularen Grundbausteinen, den sogenannten Monomeren. Im einfachsten Fall sind diese Monomere identisch und kettenförmig aneinandergereiht. Das Bild der Kette ist dabei besonders gut gewählt, da benachbarte Monomere, ähnlich den Gliedern einer Kette, zueinander beweglich sind. Im Gleichgewicht strebt solch ein kettenförmiges Polymer eine zufällige, in sich verwundene, geknäuelte Struktur an. Neben solchen linearen Polymeren gibt es auch noch verzweigte Makromoleküle. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß an der Hauptkette Seitenketten angebunden sind. Sind die Makromoleküle zusätzlich noch untereinander chemisch gebunden, so bezeichnet man diese Polymere als vernetzt. Der Vernetzungsgrad bestimmt dabei maßgeblich die Eigenschaften des Polymers. Thermoplaste sind zum Beispiel nicht vernetzte Polymere. Sie sind aus bifunktionellen Monomeren aufgebaut. Damit ist gemeint, daß die Monomere nur zwei Bindungsstellen besitzen und sie so nur zu unvernetzten linearen Ketten polymerisieren können. Demgegenüber sind die sogenannten Duroplaste eng vernetzte Makromoleküle. Sie bestehen aus tri- oder mehrfunktionellen Monomeren. Die Mehrfunktionalität ermöglicht eine vielfältige Vernetzung mehrerer Hauptketten. Als dritte Klassifizierung der Polymere sind noch die Elastomere und Thermoelaste zu nennen, die eine weitmaschig vernetzte Struktur aufweisen.

Eine wichtige Eigenschaft von Polymeren ist ihr Verformungsverhalten unter Einwirkung äußerer Kräfte, was sich in einem einfachen Modellversuch verdeutlichen läßt. Hierbei wird für eine gewisse Zeitdauer eine konstante Scherspannung s_0 angelegt und die resultierende Scherverformung e bestimmt (Abbildung 4.1). Bei einem rein elastischen Körper stellt

¹aus dem Griechischen: poly =viele, meres=Teile

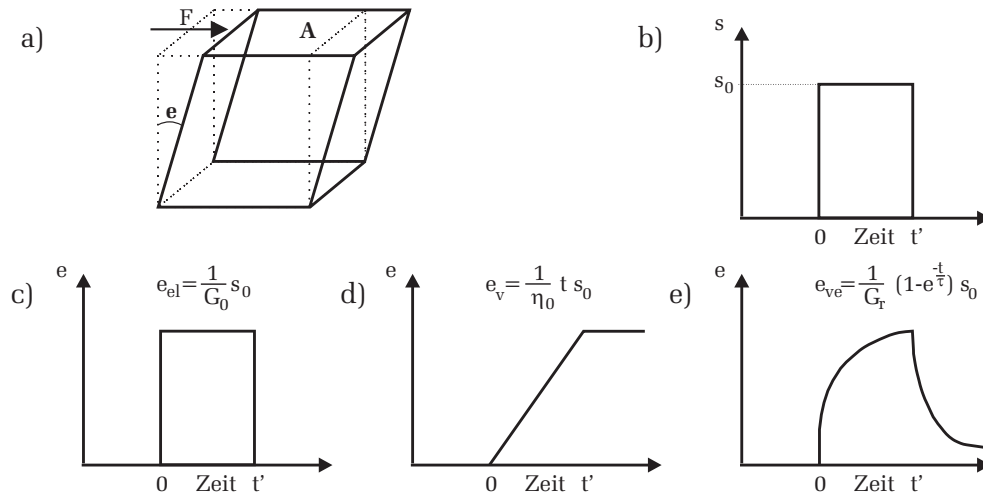


Abbildung 4.1: a) Definition der Scherung. Die Scherspannung entspricht dem Verhältnis der Kraft F und der Fläche A an der die Kraft angreift $s = F/A$. Die Scherdeformation wird durch den Winkel e ausgedrückt. b) Zeitlicher Verlauf der Scherspannung. c) Deformation eines rein elastischen Körpers mit dem Elastizitätsmodul G_0 . d) viskoses Material mit der Viskosität η_0 . e) viskoelastischer Körper charakterisiert durch das Relaxationsmodul G_r und die Relaxationszeit τ .

sich eine zeitlich konstante Verformung ein, die nach Beendigung der Krafteinwirkung vollständig wieder zurückgeht, d.h. die Verformung ist reversibel. Ein rein viskoses Verhalten liegt dagegen vor, wenn die Verformung zeitlich linear anwächst. In diesem Fall ist die Deformation irreversibel. Daneben existiert noch eine dritte Klassifizierung: Das sogenannte viskoelastische Verhalten ist reversibel aber zeitabhängig. Die Verformung erreicht erst nach einer gewissen Zeit einen Maximalwert. Bei Entlastung relaxiert das Material mit der Relaxationszeit τ in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand.

Das Verformungsverhalten von Polymeren entspricht im allgemeinen einer Linearkombination aus einem elastischen, einem viskosen und einem viskoelastischen Anteil [24]:

$$e(t) = \left(\frac{1}{G_0} + \frac{t}{\eta_0} + \frac{1}{G_r} [1 - \exp(-t/\tau)] \right) s_0 := \frac{1}{G_P(t)} s_0, \quad (4.6)$$

wobei G_0 das Schermodul (Schubmodul) des elastischen Anteils, η_0 die Viskosität, G_r das Relaxationsmodul und τ die Relaxationszeit beschreiben. Wie stark die einzelnen Anteile zum gesamten Verformungsverhalten beitragen, hängt vom Typ des Polymers (Elastomere, Thermoplaste, Duroplaste) und vor allem von der Temperatur ab.

4.1.1 Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten

Abbildung 4.2 skizziert die Temperaturabhängigkeit des Schermoduls eines Polymers. Der Temperaturverlauf kann grob in zwei bzw. für die teilkristallinen Thermoplaste in drei Bereiche, unterteilt werden. Bei Temperaturen unterhalb der sogenannten Glasübergangstemperatur T_G zeichnen sich Polymere durch einen harten, glasartigen und spröden Zustand aus. Dieser Bereich wird als energieelastischer Bereich bezeichnet, da hier eine Verformung weitgehend dem Hookschen Gesetz gehorcht. Dies ist darauf zurückzuführen,

daß in diesem Bereich aufgrund der geringen thermischen Energie keine kooperativen Segmentbewegungen größerer Domänen möglich sind. Umlagerungen von Molekülketten, die die Voraussetzung für viskose Verformungen sind, sind energetisch so gut wie ausgeschlossen. Der Bereich oberhalb der Glasübergangstemperatur ist durch ein entropieelastisches Verhalten gekennzeichnet. Hier sind aufgrund der höheren thermischen Energie Rotationen und Umlagerungen von Molekülkettensegmenten und Seitenketten möglich. Wird ein Polymer in diesem Temperaturbereich einer äußeren Kraft ausgesetzt, so können die Moleküle eine gestreckte Form einnehmen. Da daraus aber eine Abnahme der Entropie resultiert, streben die Molekülketten, und dies ist wegen der erhöhten thermischen Energie in diesem Bereich möglich, einen verwundenen, geknäulten Zustand an. Daraus resultieren zusätzliche Rückstellkräfte, die das Polymer weich und gummiartig erscheinen lassen. Steigt die Temperatur weiter an, so tritt bei teilkristallinen Thermoplasten bei T_S der Schmelzvorgang ein. In diesem Bereich wird das Verformungsverhalten durch die Viskosität η_0 beschrieben. Für Duroplaste, Elastomere und Thermoelaste tritt kein Schmelzvorgang auf. Bei Temperaturen größer T_Z kommt es stattdessen zu einer Zerstörung des Polymers.

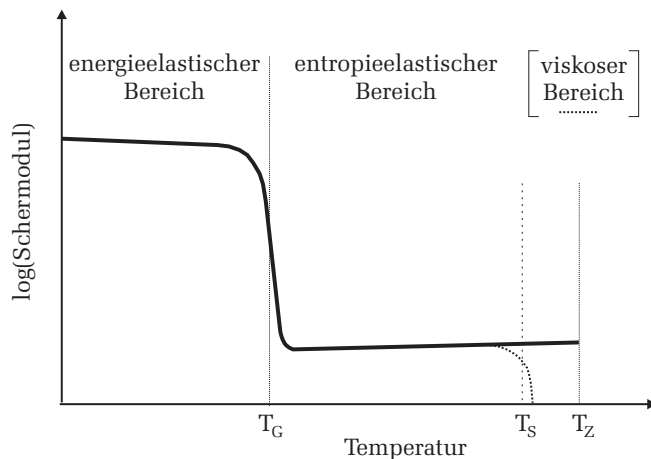


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Schermodul G_P eines Polymers als Funktion der Temperatur [24]. T_G bezeichnet die Glasübergangstemperatur und T_Z die „Zersetzungstemperatur“. Die gepunktete Linie bei der Schmelztemperatur T_S beschreibt das Verhalten der teilkristallinen Thermoplasten.

4.1.2 Frequenzabhängigkeit der elastischen Konstanten

Zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens der Polymere, benutzt man verschiedene mathematische Modelle. Diese Modelle führen das Verformungsverhalten eines Polymers auf eine Komposition aus Feder- und Dämpfungselementen zurück. Schaltet man einen Dämpfer und ein Federelement in Serie zum sogenannten Maxwell-Modell, so können dadurch elementare Aussagen über die Frequenzabhängigkeit der elastischen Kenngrößen abgeleitet werden (Abbildung 4.3). Für die Feder, die das elastische Verhalten widerspiegelt, gilt das Hooksche Gesetz: $s(t) = Ge(t)$, wobei s die Scherpannung, e die Scherung und G den Schermodul darstellen. Das Dämpfungsglied berücksichtigt zudem das viskose Verhalten gegeben durch $s(t) = \eta \dot{e}(t)$, mit der Viskosität η . Wird nun diese Anordnung einer harmonischen Scherung $e(t) = e_0 \exp(i\omega t)$ mit der Kreisfrequenz ω ausgesetzt, so ist die resultierende Scherspannung ebenfalls harmonisch,

aber um den sogenannten Verlustwinkel δ phasenverschoben:

$$s(t) = Ge_0 \exp(i\omega t + i\delta). \quad (4.7)$$

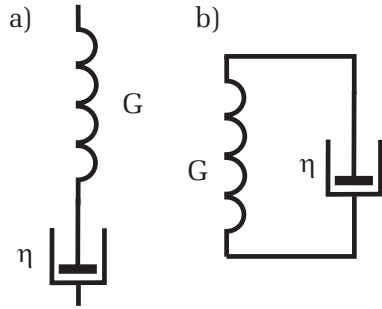


Abbildung 4.3: Modelle zur Beschreibung des Verformungsverhalten eines Polymers: a) Das Maxwell-Modell basiert auf einer Reihenschaltung eines elastischen Feder-elementes mit dem Schermodul G und eines Dämpfungselements mit der Viskosität η . b) Eine Parallelschaltung dieser beiden Elemente wird durch das Voigt-Kelvin-Modell beschrieben.

Anstatt den Betrag und die Phase anzugeben, wird in der Literatur [25] in der Regel der Real- und Imaginärteil des komplexen Schermoduls verwendet:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega). \quad (4.8)$$

In dieser Darstellung kann leicht zwischen dissipativen (viskosen) und elastischen Anteilen der Deformation unterschieden werden. Für ein rein elastisches Material verschwindet der Imaginärteil des Schermoduls. Da in diesem Fall auch keine Energieverluste auftreten, wird G' auch als Speichermodul bezeichnet. Dagegen ist der Imaginäranteil G'' ein Maß für die während des Verformungsvorgangs in Wärme umgewandelte Energie. Da dieser Anteil nicht mehr nutzbar ist, wird G'' auch als Verlustmodul bezeichnet. Der Tangens des Verlustwinkels δ entspricht dem Quotienten aus dem Real- und Imaginärteil und wird als Verlustfaktor bezeichnet.

Wertet man nun das Verhalten eines Maxwell-Elements im Fall einer periodischen Beanspruchung aus, so erhält man für den Real- und Imaginäranteil des Schermoduls [25]:

$$G'(\omega) = \frac{G_\infty(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.9)$$

$$G''(\omega) = \frac{G_\infty\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4.10)$$

wobei hier die Relaxationszeit $\tau := \eta/G_\infty$ definiert wurde.

Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf des Real- und Imaginärteils. Ist die Periodendauer der Anregung klein gegenüber der Relaxationszeit, d.h. $\omega\tau \gg 1$, so können die Molekülketten nicht in den Gleichgewichtszustand relaxieren. In diesem Fall verhält sich das Polymer glasartig und starr wie ein elastischer Körper mit einem großen Speichermodul G' . Da in diesem Fall die Verluste klein sind, besitzt auch der Verlustmodul einen kleinen Wert. Findet dagegen die Anregung auf einer Zeitskala statt die groß gegenüber der Relaxationszeit ist ($\omega\tau \ll 1$), so kann das Polymer in den Gleichgewichtszustand relaxieren. Damit liegen quasistatische Bedingungen vor. Das Polymer verhält sich gummiartig mit einem verschwindend kleinen Speichermodul und einem kleinen Verlustmodul. Der Übergang dieser beiden Bereiche findet bei $\omega\tau \approx 1$ statt. Hier weist G' den stärksten Anstieg auf und die Verluste, repräsentiert durch G'' , nehmen ein Maximum ein.

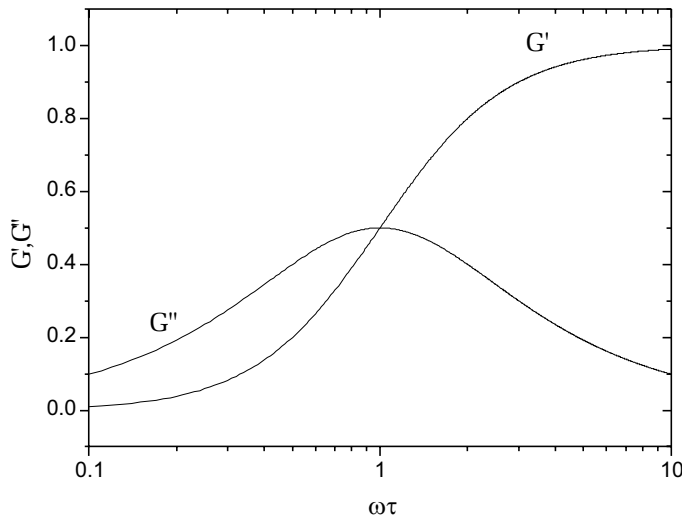


Abbildung 4.4: Verlauf des Realteils (Speichermodul) G' und Imaginärteils (Verlustmodul) G'' des Schermoduls nach dem Maxwell-Modell als Funktion der Frequenz.

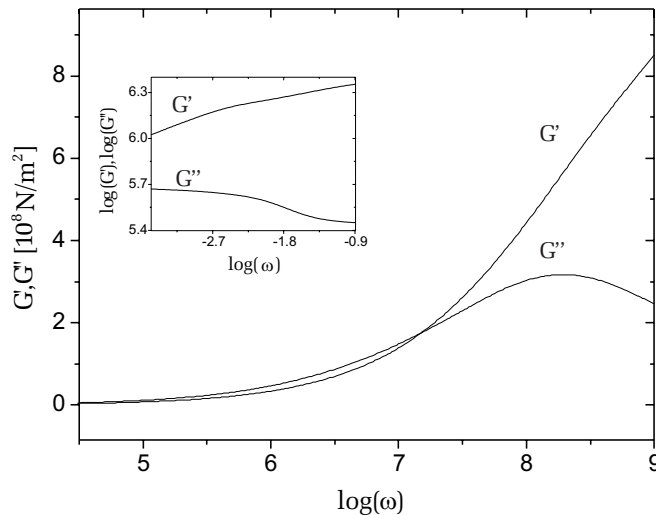


Abbildung 4.5: Frequenzverhalten des Schermoduls von Polyisobutylen bei einer Temperatur von 25°C . Das Teilbild zeigt einen Ausschnitt von G' , G'' bei kleinen Frequenzen. (Man beachte die logarithmische Skala der Ordinate.)

Bei einem realen Polymer weist der Verlustmodul bzw. der Speichermodul in der Regel mehrere Maxima bzw. Stufen auf. Man bezeichnet diese Bereiche in Anlehnung an die Spektroskopie auch als Dispersionsgebiete. Ein Hauptdispersionsgebiet entsteht, wenn die Relaxationsfrequenz τ^{-1} der Molekülhauptketten im Bereich der Anregungsfrequenz ω liegt. Das Auftreten von Nebendispersionsbereichen kann auf weitere Relaxationsprozesse zurückgeführt werden, bei denen z.B. Seitenketten oder kleinere Teilgruppen der Hauptketten relaxieren. Mathematisch kann dieses Verhalten durch Zusammenschalten mehrerer Maxwell- bzw. Voigt-Kelvin-Elemente mit unterschiedlichen Modulen und Viskositäten modelliert werden. Abbildung 4.5 zeigt zum Vergleich den Schermodul von Polyisobutylen (PIB) [27]. Der Verlauf des Verlust- und Speichermoduls kann zumindest qualitativ durch ein Maxwell-Modell beschrieben werden. Neben dem Hauptdispersionsgebiet tritt bei sehr kleinen Anregungsfrequenzen ein zusätzliches Nebendispersionsgebiet auf.

Die bisher angestellten Betrachtungen des Schermoduls gelten prinzipiell auch für andere elastische Konstanten, wie dem Kompressionsmodul oder dem Elastizitätsmodul. Wie in Abschnitt 2.1 erläutert wurde, ist das elastische Verhalten eines isotropen Festkörpers, zu

elastische Konstante	λ, μ	G,K	E,G
λ	-	$K - \frac{2}{3}G$	$\frac{G(E-2G)}{3G-E}$
μ	-	G	G
K	$\frac{3\lambda+2\mu}{3}$	-	$\frac{EG}{3(3G-E)}$
G	μ	-	-
E	$\frac{3\lambda+2\mu}{\lambda+\mu}\mu$	$\frac{9KG}{3K+G}$	-

Tabelle 4.1: Zusammenhang der elastischen Größen eines isotropen Polymers. λ und μ sind die Lamé-Konstanten, G der Schermodul, K der Kompressionsmodul und E der Elastizitätsmodul [26].

denen die Polymere im allgemeinen gezählt werden können, durch die Angabe zweier voneinander unabhängigen elastischen Konstanten eindeutig bestimmt. Die gebräuchlichsten sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

4.2 Der Einfluß eines viskoelastischen Films

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, hängen die mechanischen Eigenschaften eines Polymers bei einer periodischen Beanspruchung von der Deformationsfrequenz ab. Wird die Laufstrecke eines OFW-Bauteils mit einem Polymerfilm beschichtet, so wird der Ausbreitungsfaktor der Welle aufgrund der mechanischen Wechselwirkung zwischen Substratoberfläche und Film von den Filmeigenschaften beeinflusst. Wie sich später zeigen wird, führt die durch den Polymerfilm bedingte Massenerhöhung der Laufstrecke zu einer Verkleinerung der Phasengeschwindigkeit. Desweiteren führen Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften des Films zu einer Dämpfungsänderung und zu einer Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle.

Das akustische Verhalten eines Films hängt stark davon ab, welche Verzerrungsmoden die Oberflächenwelle im Film generiert. Bei sehr dünnen ($h \ll \lambda$) und glasartigen Filmen ($G' \gg G''$, $G' \geq 10^8 \text{ N/m}^2$) kann man annehmen, das sich der gesamte Film synchron mit der Substratoberfläche bewegt. In diesem Fall treten keine Filmverzerrungen entlang des Filmquerschnitts in x_3 -Richtung auf, sondern nur Verzerrungsgradienten parallel zur Filmebene. Solche Filme werden auch als „akustisch dünn“ bezeichnet (Abbildung 4.6a). Beschichtungen die gummiartig ($G'' \geq G'$, $G' \leq 10^7 \text{ N/m}^2$) und dick ($h \gg \lambda$) sind, verhalten sich dagegen „akustisch dick“. Bei solchen Filmen treten Phasenverschiebungen entlang des Filmquerschnitts auf. Die oberen Filmbereiche können der Deformation der Substratoberfläche nicht instantan folgen. Neben Verzerrungsgradienten in Filmebene weisen akustisch dicke Filme daher zusätzliche Verzerrungsgradienten senkrecht zur Filmebene auf (Abbildung 4.6b).

Ob sich ein Film akustisch dick oder akustisch dünn verhält, hängt von mehreren Parametern ab. Eine Möglichkeit der Klassifizierung besteht darin, das Verhältnis der Verzerrungsgradienten entlang des Filmquerschnitts zu den Verzerrungsgradienten in der Filme-

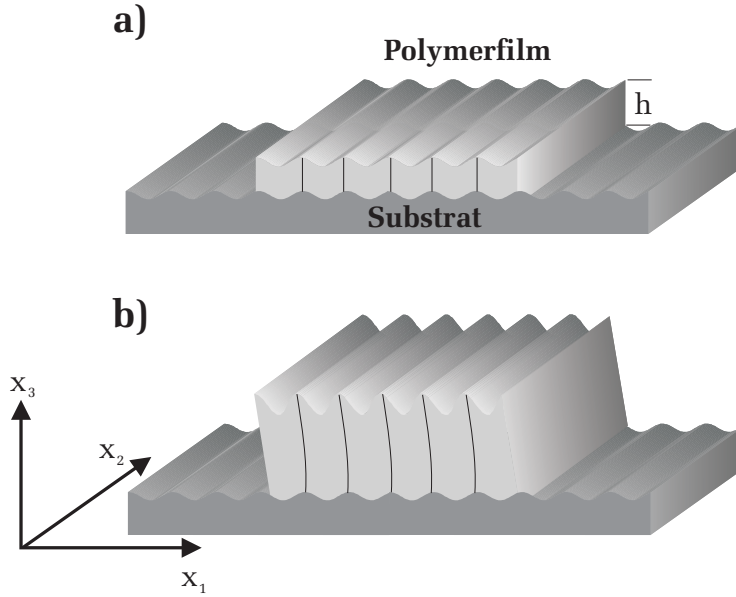


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der durch eine OFW erzeugten Filmverzerrungen in a) einem akustisch dünnen Polymerfilm und b) in einem akustisch dicken Film.

bene anzugeben. Nach [28] kann dieses Verhältnis R dargestellt werden durch:

$$R = A \frac{f v_0 \rho h}{|G|}, \quad (4.11)$$

wobei f die Frequenz, v_0 die Rayleighgeschwindigkeit, ρ die Dichte, h die Filmdicke und $|G|$ den Betrag des Schermoduls beschreiben. Die Größe A ist eine vom Substratmaterial abhängige Konstante und besitzt für ST-Quarz einen Wert von $A = 1,9$. Gilt $R \ll 1$, so sind Verzerrungen entlang des Filmquerschnitts vernachlässigbar und der Film kann als akustisch dünn betrachtet werden. Für $R \geq 1$ verhält sich dagegen der Film akustisch dick. Abbildung 4.7 stellt diesen Sachverhalt dar. Aufgetragen ist das Verhältnis der Verzerrungsgradienten R über dem inversen Schermodul G für verschiedene Filmdicken. Als Substratmaterial wurde STX-Quarz angenommen mit $v_0 = 3158$ m/s. Die Frequenz beträgt 318 MHz und für die Filmdichte wurde $\rho = 1$ g/cm³ verwendet. Der Schermodul variiert über einen großen Bereich. Für $|G| \leq 10^7$ N/m² weist der Film einen gummiartigen Charakter auf. Größere Werte des Schermoduls beschreiben glasartige Polymerfilme. Der Ordinatenbereich mit $R \geq 1$ charakterisiert ein akustisch dickes Verhalten und entsprechend der Bereich mit $R \ll 1$ ein akustisch dünnes Verhalten. Wie man der Grafik entnehmen kann, hängt das Filmverhalten von allen Parametern ab. So weist zum Beispiel ein sehr dünner aber gummiartiger Film ein akustisch dickes Verhalten auf. Dagegen kann sich ein dicker Film mit großem Schermodul akustisch dünn verhalten. Die gleichen Folgerungen erhält man, wenn man die Kurven, anstatt durch die Filmdicke, durch die Frequenz parametrisiert: Glasartige Filme können bei hohen Frequenzen ein akustisch dickes Verhalten und weiche Beschichtungen ein akustisch dünnes Verhalten zeigen. Allerdings muß man dabei berücksichtigen, daß der Schermodul, welcher die Attribute glasartig und gummiartig festlegt, selbst von der Frequenz abhängt (siehe Abbildung 4.5).

Die Einteilung von Polymerfilmen in akustisch dünne und akustisch dicke Filme hat den Vorteil, daß dadurch die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Oberflächenwelle und Polymerfilm für akustisch dünne Filme stark vereinfacht werden kann. Im folgenden

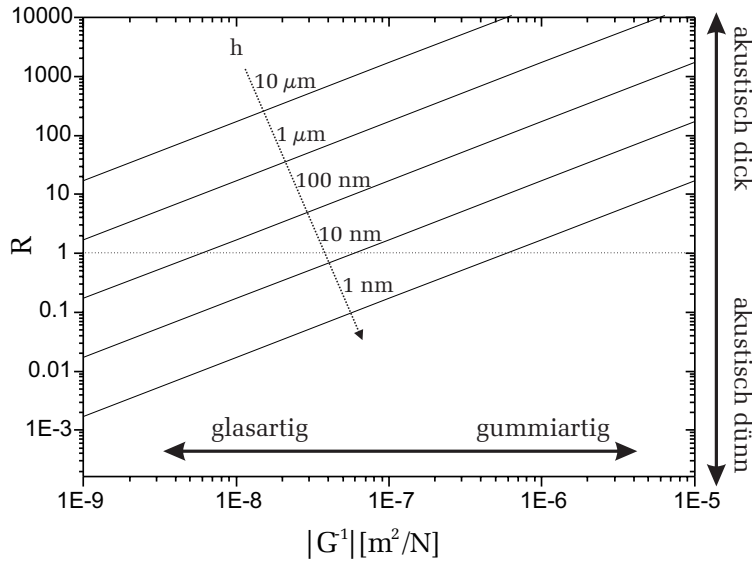


Abbildung 4.7: Charakterisierung des akustischen Verhaltens R eines Polymerfilms für unterschiedliche Filmdicken als Funktion des inversen Schermoduls $|G|$. Die waagrechte Linie bei $R=1$ kennzeichnet den Übergang vom akustisch dünnen zum akustisch dicken Bereich.

Abschnitt wird eine Störungstheorie vorgestellt, die die Auswirkungen eines akustisch dünnen Films auf die Phasengeschwindigkeit und Dämpfung der Welle liefert. Da diese Beschreibung in der Praxis nur für sehr eng gewählte Parameter erfüllt ist, wird zusätzlich noch der allgemeine Fall für akustisch dicke Filme skizziert.

4.2.1 Akustisch dünne Filme

Die Auswirkungen auf den Ausbreitungsfaktor γ einer OFW durch eine Belegung der Laufstrecke mit einem nichtleitenden Sensorfilm, ist nach Auld [29] mit der mechanischen Impedanz \hat{Z} des Substrat-Film Übergangs verknüpft:

$$\frac{\Delta\gamma}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - i \frac{\Delta v}{v_0} = \sum_{i=1}^3 c_i \hat{Z}_i, \quad (4.12)$$

wobei c_i substratspezifische Größen darstellen². Die Oberflächenwelle soll sich, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, in x_1 -Richtung bewegen (Abbildung 4.6). Die Sagittalebene sei durch die x_1x_3 -Ebene festgelegt. Aus dieser Geometrie folgt dann für die mechanische Impedanz [28]:

$$\hat{Z}_i = - \left. \frac{T_{i3}}{v_i} \right|_{x_3=0}. \quad (4.13)$$

Dabei steht T_{i3} für die entsprechenden Komponenten der Spannungstensors und v_i sind die Schallschnellen in x_i -Richtung, ausgewertet an der Substratoberfläche bei $x_3=0$. Das Problem ist also auf eine Berechnung der Spannungskomponenten T_{i3} zurückzuführen: Nach Definition treten in einem akustisch dünnen Film keine Verzerrungsgradienten senkrecht zur Filmebene auf. Nimmt man zusätzlich noch an, daß auch keine Verzerrungen in x_2 -Richtung auftreten, so vereinfacht sich das 2. Newtonsche Axiom (2.17):

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{i1}}{\partial x_1} + \frac{\partial T_{i3}}{\partial x_3}. \quad (4.14)$$

²für STX-Quarz: $c_1 = 0.615 \times 10^{-7}$, $c_2 = 0,013 \times 10^{-7}$, $c_3 = 1.421 \times 10^{-7}$, $[c_i] = \text{cm}^2 \text{s g}^{-1}$ [28].

Die Ableitungen $\partial T_{i1}/\partial x_1$ können aus dem Hookschen Gesetz (Gleichung 2.13) berechnet werden:

$$\frac{\partial T_{i1}}{\partial x_1} = E^{(i)} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_1^2}, \quad (4.15)$$

wobei hier die Module $E^{(1)} = T_{11}/S_{11}$, $E^{(2)} = T_{21}/2S_{21}$ und $E^{(3)} = T_{31}/2S_{31}$ definiert wurden. Die Berechnung der übrigen Differentiale $\partial T_{i3}/\partial x_3$ gestaltet sich besonders einfach, wenn man folgende Näherung berücksichtigt: An der Filmoberfläche bei $z = h$ verschwinden wegen der Kräftefreiheit alle Spannungskomponenten in x_3 -Richtung, $T_{i3}(h) = 0$. Da zudem ein sehr dünner Film ($h \ll \lambda$) vorausgesetzt wird, können die Differentiale durch Differenzen ersetzt werden ($\partial \rightarrow \Delta$):

$$\frac{\partial T_{i3}}{\partial x_3} \simeq \frac{\Delta T_{i3}}{\Delta x_3} = \frac{T_{i3}(h) - T_{i3}(0)}{h - 0} = -\frac{T_{i3}(0)}{h}. \quad (4.16)$$

Setzt man nun die berechneten Differentiale (4.15) und (4.16) in die Bewegungsgleichungen (4.14) ein, so ergibt sich eine gewöhnliche Wellengleichung.

$$\frac{T_{i3}(0)}{h} = E^{(i)} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_1^2} - \rho \ddot{u}_i. \quad (4.17)$$

Als Lösungsansatz wählt man eine Welle, entsprechend der OFW an der Substratoberfläche, die sich in x_1 -Richtung ausbreitet

$$\mathbf{u} = \hat{\mathbf{u}} \exp[i(\omega t - kx_1)]. \quad (4.18)$$

Einsetzen dieses Lösungsansatzes in die Differentialgleichung und Berücksichtigung von $v_i = i\omega u_i$ in (4.13) liefert schließlich die gesuchte mechanische Impedanz:

$$\hat{Z}_i = i\omega h \left(\rho - \frac{E^{(i)}}{v_0^2} \right), \quad (4.19)$$

wobei v_0 die (ungestörte) Ausbreitungsgeschwindigkeit der OFW ist. Die Module $E^{(i)}$ können mit Hilfe des Hookschen Gesetz (2.13) berechnet werden:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{T_{11}}{S_{11}} = \frac{4\mu(\lambda + \mu)}{\lambda + 2\mu} \\ E^{(2)} &= \frac{T_{21}}{2S_{21}} = \mu \\ E^{(3)} &= \frac{T_{31}}{2S_{31}} = \frac{3\mu(\lambda + \mu)}{3\lambda + 14\mu} 2\pi \left(\frac{h}{\lambda} \right)^2 \simeq 0, \end{aligned} \quad (4.20)$$

wobei $E^{(3)}$ wegen des quadratischen Terms $(h/\lambda)^2$ für dünne Filme vernachlässigbar ist. Damit kann nun der Einfluß einer dünnen Schicht auf den Ausbreitungsfaktor γ angegeben werden:

$$\frac{\Delta\gamma}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - i\frac{\Delta v}{v_0} = i\omega h \left[c_1 \left(\rho - \frac{4\mu(\lambda + \mu)}{v_0^2(\lambda + 2\mu)} \right) + c_2 \left(\rho - \frac{\mu}{v_0^2} \right) + c_3 \rho \right] \quad (4.21)$$

Diese Formel, die sogenannte Tiersten Gleichung [30], kann noch weiter vereinfacht werden, indem man nur ganz bestimmte Schichten betrachtet. Für die Sensorik mit Polymerfilmen kommen praktisch nur weiche, gummiartige Filme in Frage. Solche Materialien zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Kompressionsmodul K viel größer ist als der Schermodul. Mit Hilfe von Tabelle 4.1 kann daher das Modul $E^{(1)}$ in Gleichung (4.20) angenähert werden durch $E^{(1)} \simeq 4G$. Berücksichtigt man zudem noch, daß bei einem viskoelastischen Material nach Gleichung (4.8), die elastischen Konstanten in der Regel komplexe Größen sind, so ergibt sich für den Real- und Imaginärteil des Ausbreitungskoeffizienten:

$$\frac{\Delta v}{v_0} \simeq -\omega h \left[(c_1 + c_2 + c_3)\rho - \frac{(4c_1 + c_2)}{v_0^2} G' \right] \quad (4.22)$$

$$\frac{\Delta \alpha}{k_0} \simeq \frac{\omega h}{v_0^2} (4c_1 + c_2) G'' \quad (4.23)$$

Die obigen Gleichungen beschreiben zwei Einflüsse äußerer Parameter auf die OFW. Zum einen ist der sogenannte Masseneffekt zu erwähnen. Wird der Schermodul G konstant gehalten, so hängt die relative Schallgeschwindigkeitsänderung linear von der Flächendichte ρh ab. Dies ist eines der wichtigsten Sensorprinzipien. Erhöht sich durch eine Anlagerung des nachzuweisenden Stoffes die Masse des Sorptionsfilms, so resultiert daraus eine Abnahme der Schallgeschwindigkeit. Ferner kann aber auch die Sensorreaktion die mechanischen Eigenschaften des Films verändern. Änderungen des Schermoduls spiegeln sich dann in einer Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsänderung wieder.

4.2.2 Akustisch dicke Filme

Die Berechnung der Auswirkungen eines dicken Films auf den Ausbreitungsfaktor γ erfolgt prinzipiell nach der gleichen Methode wie für dünne Filme. Allerdings kann die im vorherigen Abschnitt durchgeführte Näherung (4.16) in diesem Fall nicht mehr angewendet werden. Bei dicken Filmschichten treten neben Verzerrungsgradienten in Ausbreitungsrichtung der Welle auch Verzerrungsgradienten entlang des Filmquerschnitts in x_3 -Richtung auf. Diese werden analog zu Gleichung (4.15) durch zusätzliche Module $M^{(i)}$ berücksichtigt [28]:

$$T_{i3} = M^{(i)} \frac{\partial u_i}{\partial x_3}, \quad (4.24)$$

wobei für die Module $M^{(1)} = M^{(2)} = G$ und $M^{(3)} = K$ gilt. Drückt man nun die Differentiale des 2. Newtonschen Axioms (2.17) mit Hilfe der Module $E^{(i)}$ (4.15) und $M^{(i)}$ (4.24) aus, so erhält man eine gewöhnliche Differentialgleichung, die das Verzerrungsprofil eines dicken Films beschreibt:

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_3^2} + \beta_i u_i = 0 \quad (4.25)$$

$$\text{mit } \beta_i = \omega \sqrt{\left(\frac{\rho - E^{(i)}/v_0^2}{M^{(i)}} \right)}. \quad (4.26)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist gegeben durch

$$u_i(x_3) = A \exp(i\beta_i x_3) + B \exp(-i\beta_i x_3), \quad (4.27)$$

wobei die Konstanten A und B aus den Randbedingungen folgen. Aus der Bedingung, daß sich die Verzerrung $u_i(x_3)$ am Substrat-Film Übergang stetig verhält, folgt: $u_i(x_3 = 0) = A + B$. Die zweite Randbedingung, die Kräftefreiheit aller Spannungskomponenten in x_3 -Richtung an der Filmoberfläche bei $x_3 = h$, liefert: $A \exp(i\beta_i h) - B \exp(-i\beta_i h) = 0$. Wertet man diese Gleichungen aus, erhält man die Lösungen u_i und schließlich mit Hilfe von Gleichung (4.24) die mechanische Impedanz (4.13). Damit kann nun der Einfluß eines dicken Films auf den Ausbreitungsfaktor der OFW angegeben werden:

$$\frac{\Delta\gamma}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - i \frac{\Delta v}{v_0} = \sum_{i=1}^3 \frac{c_i \beta_i M^{(i)}}{\omega} \tanh(i\beta_i h) . \quad (4.28)$$

Dieser Ausdruck kann noch weiter vereinfacht werden. Da $c_1 \gg c_2$ ist und $E^{(1)} = 4E^{(2)}$, kann der Summand mit $i = 2$ gegenüber dem Summand mit $i = 1$ vernachlässigt werden. Auch der dritte Summand liefert im Vergleich zum ersten keinen großen Beitrag zur Gesamtsumme: Für Polymermaterialien die für Sensorikanwendungen geeignet sind, gilt $K' \gg G'$ und wegen $E^{(3)} \approx 0$ folgt $\beta_3 \ll \beta_1$. Damit liefert der Summand mit $i = 1$ den dominierenden Beitrag zum Ausbreitungsfaktor:

$$\frac{\Delta\gamma}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - i \frac{\Delta v}{v_0} \simeq \frac{c_1 \beta_1 G}{\omega} \tanh(i\beta_1 h) \quad \text{mit} \quad \beta_1 = \omega \sqrt{\frac{\rho}{G} - 4/v_0^2} . \quad (4.29)$$

Abbildung 4.8 zeigt den Verlauf der Dämpfung und der Ausbreitungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke für unterschiedliche Filmparameter. In den linken Teilbildern wurde ein glasartiger Film ($G' = 10^8 \text{ N/m}^2$) mit einem kleinem Verlustmodul ($G'' = 10^6 \text{ N/m}^2$) angenommen. Die rechten Teilbilder zeigen das Verhalten eines realen Polymers (Polyisobutylene: $G' = 6,6 \times 10^8 \text{ N/m}^2$, $G'' = 3,16 \times 10^8 \text{ N/m}^2$). Die der Rechnung zugrundeliegende Frequenz beträgt 318 MHz; die Dichte $\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$. Als Substrat wurde STX-Quarz angenommen. Der Verlauf der Dämpfung und der Geschwindigkeit ähnelt stark dem Verhalten eines Oszillators in der Nähe einer Resonanz. Resonanzen treten auch in akustisch dicken Filmen auf. Da in solchen Filmen auch Verzerrungsgradienten senkrecht zur Filmebene auftreten, werden diese Verzerrungskomponenten an der Film/Luft-Grenzschicht reflektiert. Die zurücklaufende Welle interferiert mit der am Substrat/Film-Übergang generierten Welle. Bei einer gewissen Schichtdicke beträgt die Phasendifferenz der Teilwellen gerade 2π , so daß dann konstruktive Interferenz auftritt. In den linken Teilbildern ist die Resonanz wegen des geringen Verlustmoduls scharf ausgeprägt. Die Resonanzkurven von Polyisobutylene sind dagegen sehr breit und zu höheren Schichtdicken verschoben. In den rechten Teilbildern ist zusätzlich noch der Verlauf der Geschwindigkeit und Dämpfung für akustisch dünne Filme dargestellt. Die vertikale Linie kennzeichnet die Schichtdicke bei der nach (4.11) $R = 1$ gilt. Für $R \ll 1$ ist das Verhalten für akustisch dünne und akustisch dicke Filme identisch. Dämpfung und Schallgeschwindigkeit zeigen in diesem Bereich eine lineare Abhängigkeit von der Filmdicke. Ab etwa 200 nm, dies entspricht ungefähr $R = 1/2$, machen sich dann zusätzliche vertikale Verzerrungsgradienten, die im Fall für akustisch dünnen Filme vernachlässigt wurden, bemerkbar. Im Resonanzfall bei ca. 800 nm nimmt die Dämpfung ein Maximum an. Bei dieser Schichtdicke ist die von der Oberflächenwelle in den Film eingekoppelte Leistung am größten.

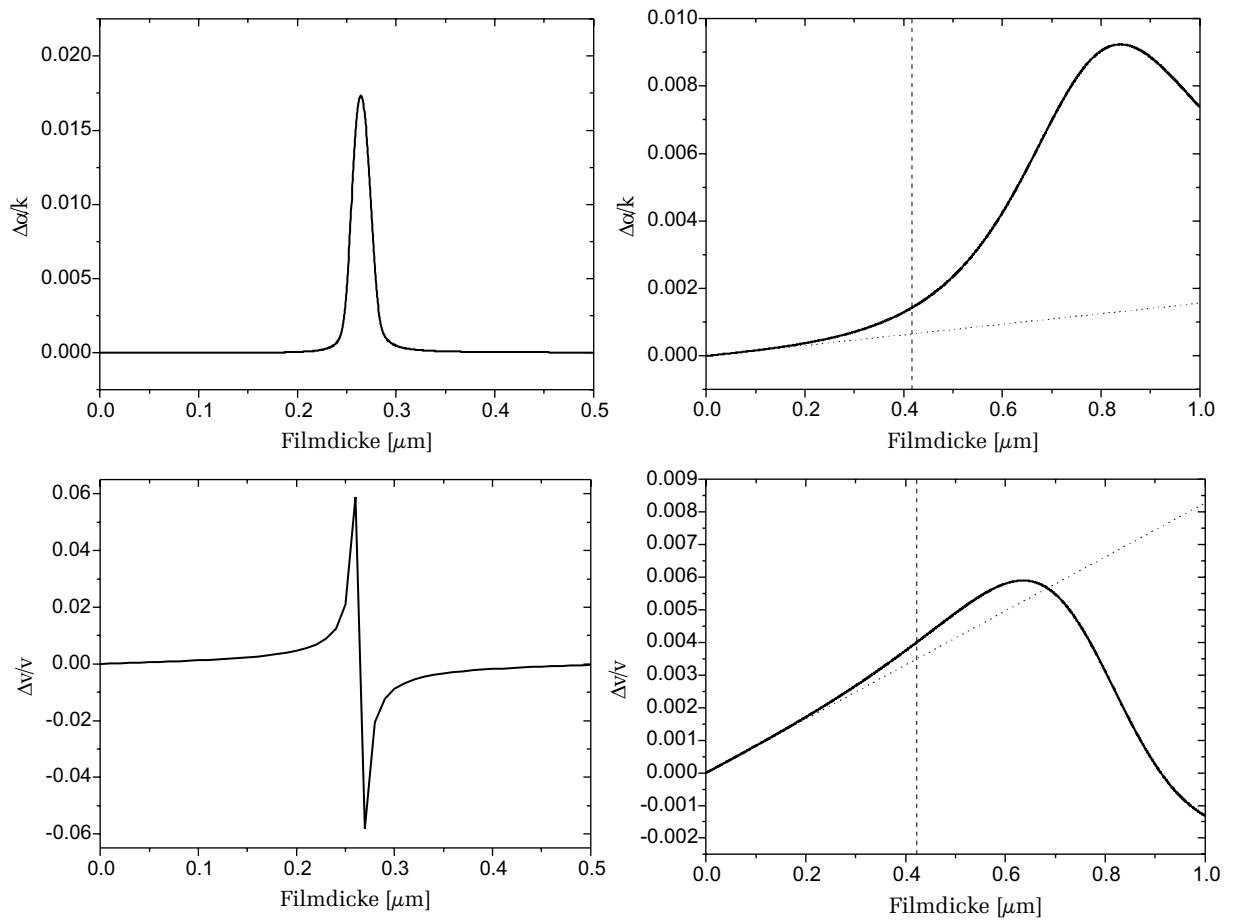


Abbildung 4.8: Verlauf der Dämpfungskonstante und der relativen Ausbreitungsgeschwindigkeit als Funktion der Schichtdicke. Die beiden linken Bilder basieren auf einem glasartigen Film mit kleinem Verlustmodul. Die rechten Bilder zeigen das Verhalten von Polyisobutylene. Zusätzlich ist hier noch das akustische Verhalten eingezeichnet, welches man für akustisch dünne Filme erwarten würde (gepunktete Linie). Die vertikale gestrichelte Linie definiert die Schichtdicke bei der $R = 1$ gilt.

4.2.3 Messung des akustischen Verhaltens

Um die im vorherigen Abschnitt erläuterten Modelle experimentell zu bestätigen wäre es denkbar, OFW-Bauteile mit verschiedenen Schichtdicken zu präparieren und jeweils die daraus resultierende Dämpfungs- und Geschwindigkeitsänderung zu messen und an die Formeln (4.29) anzufitten. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß die Messung der Schichtdicke mit den in unserem Labor zur Verfügung stehenden Instrumenten mit relativ hohen Fehlern behaftet ist. Auch eine Verifizierung des Modells, indem man die Frequenz über einen großen Bereich variiert, scheidet aus den in Kapitel 3.2 erläuterten Gründen aus. Am einfachsten gestaltet sich die Messung des akustischen Filmverhaltens, indem man die elastischen Eigenschaften des Polymerfilms ändert. Dies ist zum Beispiel durch eine Variierung der Temperatur möglich [28]. Nach dem Maxwell-Modell (4.9) und (4.10), hängt der Speicher- und Verlustmodul von der Relaxationszeit τ bzw. von der Viskosität η ab. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität läßt sich z.B. gut durch das Gesetz von

Vogel-Fulcher beschreiben [31]:

$$\eta(T) \propto \exp\left(\frac{T_A}{T - T_V}\right). \quad (4.30)$$

Dabei stellt T die Temperatur dar. T_A wird als Aktivierungstemperatur und T_V als die sogenannte „Vogel Temperatur“ bezeichnet. Variiert man die Temperatur des Polymerfilms, so führt die damit verbundene Viskositätsänderung zu einer Änderung des Schermoduls.

Die Temperaturabhängigkeit des Schermoduls kann aus den Daten in Abbildung 4.5 abgeleitet werden. Nach dem „Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip“ [31] kann aus der Kenntnis der Frequenzabhängigkeit des Schermoduls G bei einer festen Referenztemperatur T_0 die Temperaturabhängigkeit von G für eine konstante Frequenz ω berechnet werden:

$$G(T, \log \omega) = G(T_0, \log \omega + \log a_T), \quad (4.31)$$

wobei der Verschiebungsparameter a_T aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität normiert auf eine Referenztemperatur T_0 zu berechnen ist:

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)}. \quad (4.32)$$

Daten für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Polyisobutylen aus denen der Verschiebungsfaktor a_T berechnet werden kann, finden sich in Plazek et al. [32]. Aus dem hieraus gewonnenen Temperaturverlauf von $a_T(T)$ kann dann mit Hilfe des Verschiebungsgesetzes (4.31) und den Daten aus Abbildung 4.5 die Temperaturabhängigkeit von G' und G'' berechnet werden (Abbildung 4.9).

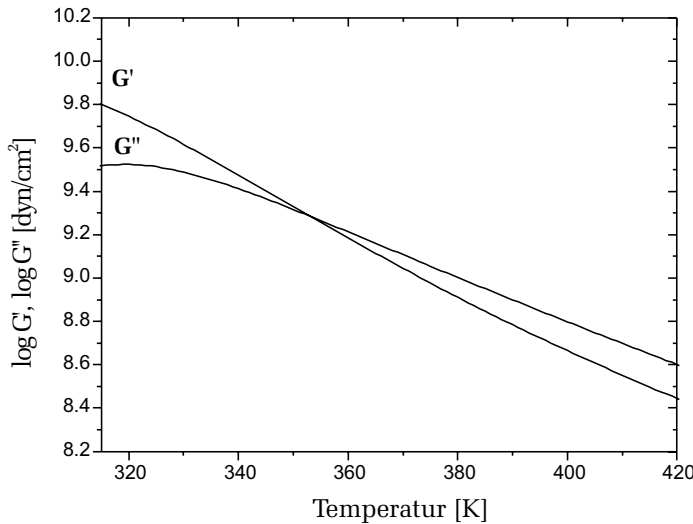


Abbildung 4.9: Berechnete Temperaturabhängigkeit des Schermoduls für Polyisobutylen. Die Rechnung erfolgte nach Gleichung (4.31) unter Benutzung der Daten aus Abbildung 4.5 für eine Frequenz von 318 MHz. Der Verschiebungsparameter $a_T(T)$ wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität nach [32] bestimmt.

Um das akustische Verhalten der Polymerfilme zu untersuchen, wurde ein OFW-Bauteil (siehe Bauteildesign: iq-318-440-275 in Kapitel 6.2) mit unterschiedlich dicken Polyisobutylenfilmen beschichtet. Die elastischen Eigenschaften des Films wurden durch eine Temperaturrampe variiert. Dazu wurde das gesamte Bauteil mit Hilfe einer Heizfolie ausgehend von etwa 25°C auf 150°C geheizt und die dabei auftretenden Dämpfungs- und

Phasenänderungen mit einem Netzwerkanalysator gemessen. $\Delta v/v$ und $\Delta\alpha/k_0$ wurden aus den Gleichungen (5.18) und (5.20) bestimmt. Die Heizrate betrug ungefähr $2^\circ\text{C}/\text{Min}$.

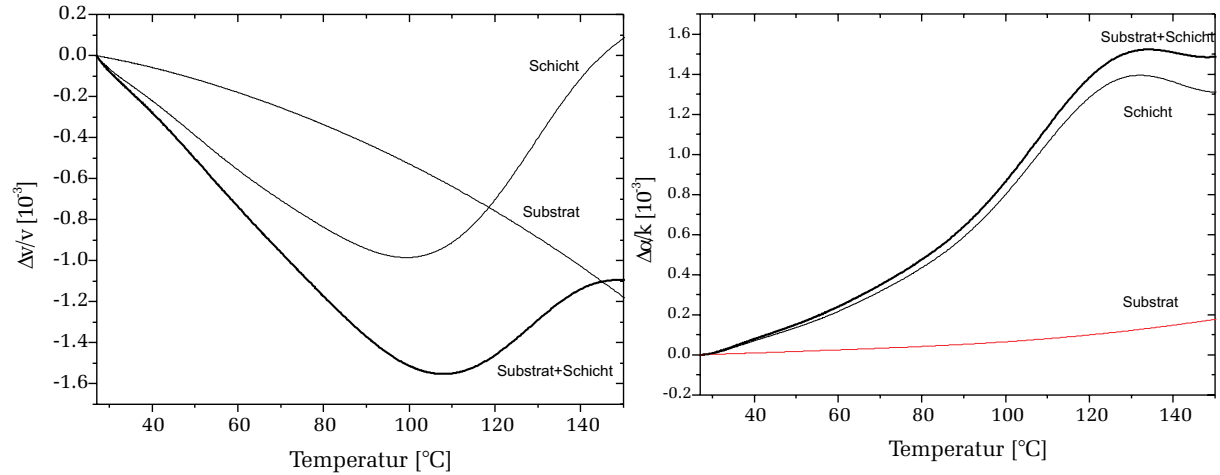


Abbildung 4.10: Gemessene Temperaturabhängigkeit der relativen Geschwindigkeit (Bild links) und Dämpfungskonstante (Bild rechts) eines OFW-Bauteils.

Der Heizvorgang bewirkt zum einen die angestrebte Variierung der Filmeigenschaften, zum anderen ändern sich dadurch aber auch die elastischen Eigenschaften des Substratmaterials. Um dies zu berücksichtigen wurde zusätzlich noch die Temperaturabhängigkeit des Substrats mit Hilfe eines unbeschichteten Bauteils bestimmt. Abbildung 4.10 zeigt die gemessenen Dämpfungskonstanten und die relativen Ausbreitungsgeschwindigkeiten eines unbeschichteten und eines beschichteten (Schichtdicke ca. 200 nm) STX-Quarz Bauteils. Die Temperaturabhängigkeit der Schicht ergibt sich dann in erster Näherung aus der Differenz der beiden Kurven.

Diese Messungen wurden insgesamt für vier unterschiedlich dicke Filme wiederholt. Die Schichtdicken wurden nicht direkt gemessen, sondern aus Eichmessungen³ abgeschätzt und können daher nur grob angegeben werden: $h_1 \approx 400$ nm, $h_2 \approx 200$ nm, $h_3 \approx 100$ nm, $h_4 \approx 50$ nm.

Um die so erhaltenen Meßdaten mit der im vorherigen Kapitel dargestellten Theorie vergleichen zu können, muß noch die Temperaturabhängigkeit der Filmdichte berücksichtigt werden:

$$\rho_0(T) = \frac{\rho_0 h_0}{h(T)} \quad \text{mit} \quad h(T) = h_0[1 + \alpha_\theta(T - T_0)], \quad (4.33)$$

wobei sich die mit dem Index Null versehenen Größen auf die Referenztemperatur T_0 beziehen. Der thermische Expansionskoeffizient α_θ von Polyisobutylen beträgt nach [27] $\alpha_\theta = 2,5 \times 10^{-4} (^\circ\text{C})^{-1}$.

In Abbildung 4.11 ist der gemessene Temperaturgang eines mit Polyisobutylen beschichteten OFW-Bauteils dargestellt. Bei kleinen Temperaturen kann der Film, abgesehen von der dicksten Schicht, als akustisch dünn betrachtet werden (siehe Abbildung 4.7). Sowohl

³Siehe Kapitel 6.4

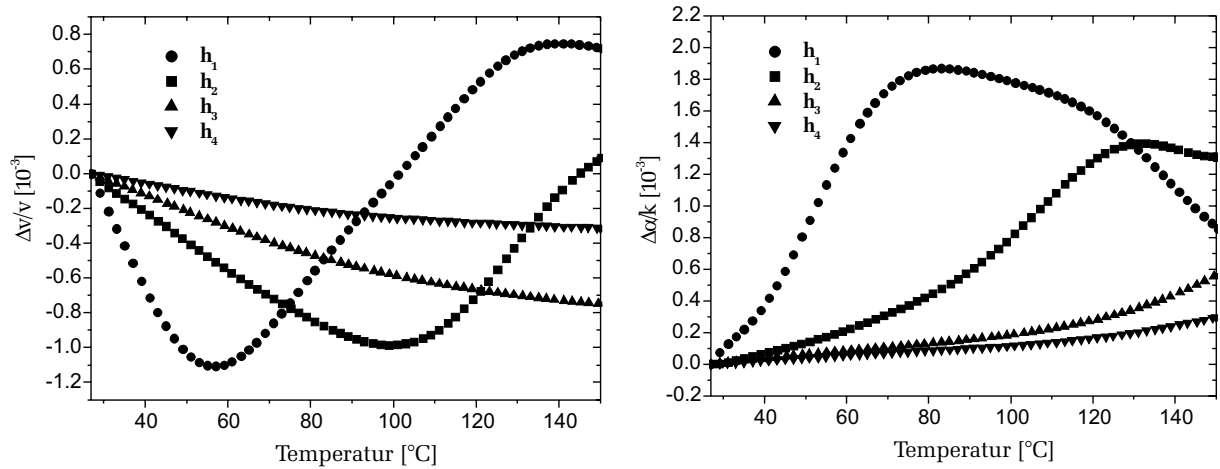


Abbildung 4.11: Temperaturabhängigkeit der relativen Ausbreitungsgeschwindigkeit und Dämpfung für unterschiedliche Filmdicken ($h_1 \approx 400$ nm, $h_2 \approx 200$ nm, $h_3 \approx 100$ nm, $h_4 \approx 50$ nm.)

Geschwindigkeit als auch die Dämpfungskonstante zeigen hier ein lineares Verhalten. Für Temperaturen bis etwa 60°C können die Kurven durch Geraden angenähert werden. Als Steigungsverhältnis erhält man für die Geschwindigkeit $1 : 2,1 : 3,9$ und für die Dämpfungskonstante $1 : 1,6 : 3,8$. Dies entspricht ungefähr dem Schichtdickenverhältnis von $1 : 2 : 4$. Die durch (4.21) und (4.22) vorhergesagte lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeit und Dämpfung von akustisch dünnen Filmen wird also bestätigt. Mit zunehmender Temperatur verringern sich Real- und Imaginärteil des Schermoduls. Der Film wird weicher und die viskosen Verluste steigen, so daß der Film vom linearen, akustisch dünnen Verhalten abweicht. Je dicker der Film ist, desto niedriger ist die Temperatur bei der der Film in den akustisch dicken Bereich übergeht. Für die Schichten mit $h_3 \approx 200$ nm und $h_4 \approx 400$ nm reichte der Temperaturbereich aus, um eine Resonanz zu beobachten. Die Dämpfung erreicht bei ungefähr 130°C bzw. 80°C ihr Maximum. Bei den dünneren Filmen treten die Dämpfungsmaxima erst bei viel höheren Temperaturen auf. Da noch höhere Temperaturen zu einer Zerstörung des Polymers geführt hätten, konnten Filmresonanzen bei diesen Filmdicken nicht beobachtet werden.

Um die Meßdaten mit der Theorie zu vergleichen, sind in Abbildung 4.12 zusätzlich noch der nach dem Modell für akustisch dicke Filme erwartete Verlauf der relativen Geschwindigkeit und Dämpfung zu sehen. Die Rechnungen basieren auf Gleichung (4.29). Um die Rechnungen an die Meßdaten anzupassen wurde kein expliziter Fitalgorithmus verwendet. Der einzige frei wählbare Parameter ist die Schichtdicke h . Diese wurde bei den beiden dicken Filmen so gewählt, daß das Dämpfungsmaximum bei der gleichen Temperatur liegt wie bei dem gemessenen Maximum. Zusätzlich wurden die Kurven noch entlang der Ordinate auf die Meßdaten verschoben. Dies ist durchaus gerechtfertigt, da die gemessenen Geschwindigkeiten und Dämpfungen nur relative Größen sind. Bei den beiden dünnen Filmschichten wurde die Filmdicke so gewählt, daß der Verlauf der Dämpfung über einen möglichst großen Temperaturbereich mit den gemessenen Werten identisch ist. Dies ist vor allem bei höheren Temperaturen erfüllt.

Prinzipiell läßt sich sagen, daß das Modell für akustisch dicke Filme den Verlauf der

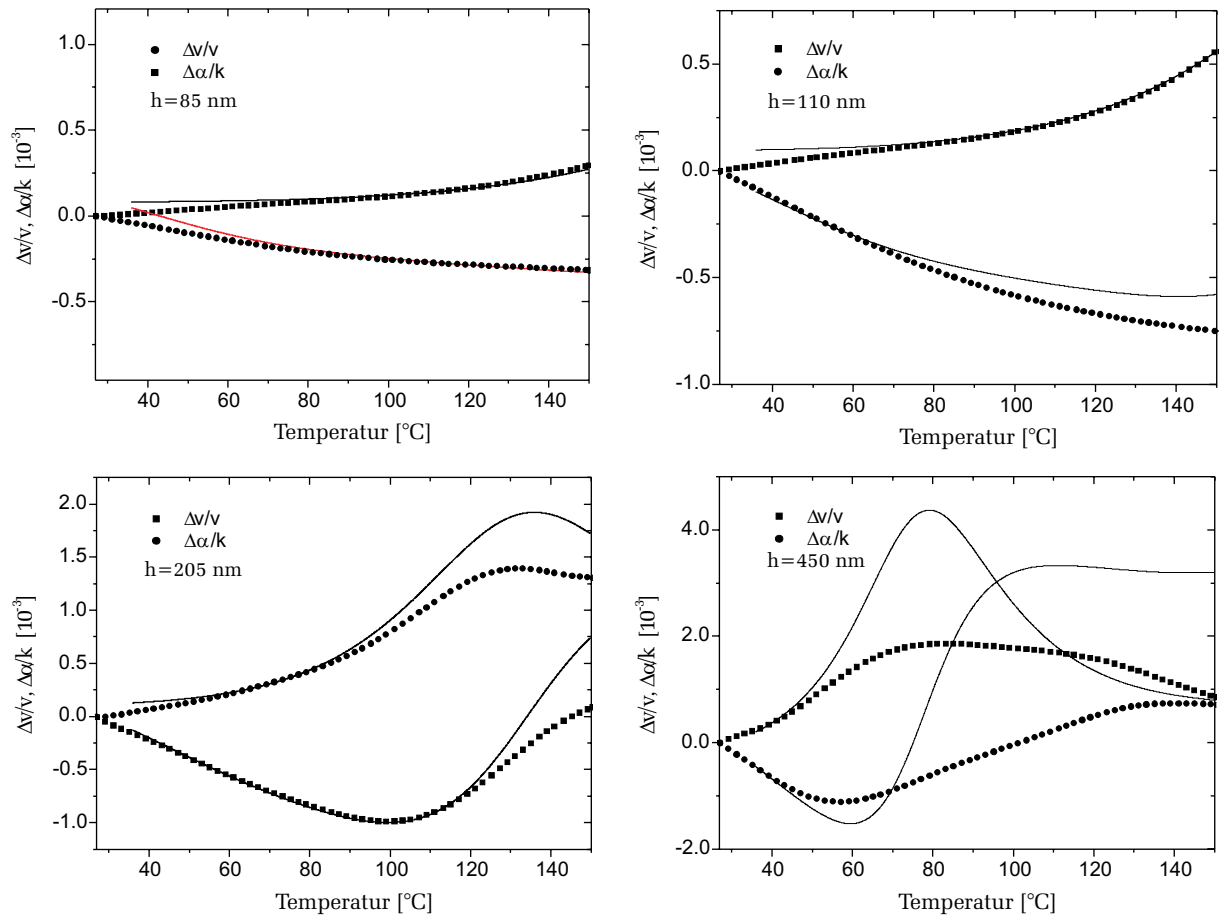


Abbildung 4.12: Vergleich der Meßdaten mit den theoretischen Vorhersagen für akustisch dicke Filme nach Gleichung (4.29). Der einzige Fitparameter ist die Schichtdicke, die in den jeweiligen Teilbildern mitangegeben ist.

Dämpfung und Geschwindigkeit qualitativ gut beschreiben kann. Bei dem dünnsten Film mit dem Fitparameter $h' = 85$ nm treten lediglich Abweichungen bei kleineren Temperaturen auf. Der Verlauf der Geschwindigkeit bei dem Film mit $h' = 205$ nm stimmt bis zum Erreichen des Minimums sehr gut mit den theoretischen Werten überein. Die gemessenen Dämpfungswerte sind allerdings im Bereich des Maximums kleiner als erwartet. Größere Abweichungen treten beim dicksten Film auf. Zwar stimmen die Lage des Geschwindigkeitsminimums und des Dämpfungsmaximums, die gemessenen Dämpfungs- und Geschwindigkeitswerte sind allerdings viel kleiner als es das Modell vorhersagt.

Es muß aber auch angemerkt werden, daß die Meßdaten mit verschiedenen systematischen Fehlern behaftet sind. So handelt es sich bei der gemessenen Temperatur nicht um die Temperatur des Polymerfilms sondern, um die Temperatur des Sockels auf dem das Bauteil platziert war. Sockeltemperatur und Filmtemperatur können dabei durchaus um einige Grad voneinander abweichen. Auch hat sich gezeigt, daß die Meßwerte von der Heizrate abhängen. Daraus ist zu schließen, daß während des Heizvorgangs Temperaturgradienten im Substrat und im Film vorhanden waren. Eine weitere Fehlerquelle, die vor allem den dicksten Film betrifft, ist die extrem hohe Dämpfungen die im Bereich des Dämpfungs-

maximums auftrat. So betrug die Einfügungsdämpfung bei dem Film mit $h' = 450$ nm im Bereich des Maximums über 60 dB !

4.2.4 Akustisches Verhalten von Sorptionsfilmen

Polymerbeschichtete OFW-Bauteile werden in der Sensorik zum Nachweis von organischen Lösungsmitteln verwendet. Wird solch ein Sensor einer Lösungsmittelatmosphäre ausgesetzt, so treten unterschiedliche Effekte auf. Zunächst führt die Adsorption von Lösungsmittelmolekülen auf der Filmoberfläche zu einer Erhöhung der Masse. Der darauffolgende Diffusionsprozeß bewirkt zusätzlich noch ein Eindringen der Moleküle in das Filmvolumen. Dies kann, abhängig von den Umgebungsbedingungen (Temperatur) und von dem verwendeten Polymermaterial, zu einer Erweichung des Films und zu Filmschwellungen führen. Damit verbunden sind Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften (G' , G'') sowie der Dichte und der Filmdicke. Allerdings sind, wie an späterer Stelle noch ausführlich gezeigt wird, die Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften im Vergleich zum Masseneffekt bei geringen Lösungsmittelkonzentrationen klein. Desweiteren ist man in der Sensorik an schnellen Sensorreaktionen interessiert. Langandauernde Diffusionsprozesse sind nicht wünschenswert, weshalb vor allem sehr dünne Sorptionsfilme zum Einsatz kommen.

Typische Film- und Bauteilparameter die für Sensorikanwendungen von Vorteil sind und auch in dieser Arbeit benutzt wurden, sind:

- Schichtdicke: $h \approx 100$ nm
- Schermodul: $|G| \approx 10^9$ N/m²
- Filmdichte: $\rho \approx 1$ g/cm³
- Frequenz: $\nu = 318$ MHz
- Substrat: STX-Quarz

Berechnet man für diese Werte den Filmparameter gemäß Gleichung (4.11), so erhält man: $R \approx 0,2$. Da R kleiner als Eins ist, kann man, wenn man zusätzlich annimmt, daß sich die Filmeigenschaften durch die Sensorreaktion nicht allzusehr ändern, den Sorptionsfilm als akustisch dünn betrachten.

Die Wechselwirkung zwischen dem nachzuweisenden Analyten und dem Polymerfilm führen zu Änderungen des Schermoduls $\Delta G'$ und $\Delta G''$, sowie der Filmdicke Δh und der Dichte $\Delta \rho$. Das Sensorsignal kann dann nach Gleichung (4.22) dargestellt werden durch:

$$\frac{\Delta v}{v_0} \simeq -\omega \Delta h \left[k_1 \Delta \rho - \frac{k_2}{v_0^2} \Delta G' \right] \quad (4.34)$$

$$\frac{\Delta \alpha}{k_0} \simeq \omega \Delta h \frac{k_2}{v_0^2} \Delta G'', \quad (4.35)$$

wobei die Materialkonstanten k_1 und k_2 die Werte $k_1 = 2,049 \times 10^{-7}$ cm²s g⁻¹ und $k_2 = 2,473 \times 10^{-7}$ cm²s g⁻¹ für STX-Quarz besitzen.

Kapitel 5

Messung der Schallgeschwindigkeit und Dämpfung

Allgemein kann die Schallgeschwindigkeit einer OFW beschrieben werden durch:

$$v = \frac{L}{t} = L \frac{\omega}{\phi}. \quad (5.1)$$

In dieser Gleichung stellt L die Länge der Laufstrecke dar, t die Laufzeit der Welle vom Eingangswandler zum Empfangswandler, ω die Kreisfrequenz und ϕ die Phase. Aus der obigen Gleichung lassen sich unmittelbar drei unterschiedliche Methoden ablesen, die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer OFW zu messen. Zum einen besteht die Möglichkeit, die Schallgeschwindigkeit (Gruppengeschwindigkeit) direkt aus der Laufzeit eines Pulses zu messen:

$$t = \frac{L}{v}. \quad (5.2)$$

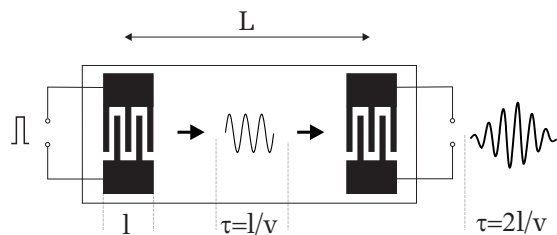


Abbildung 5.1: Impulsantwort einer Verzögerungsleitung. Die Einhüllende des Ausgangssignals besitzt eine Breite von $\tau = 2l/v$ und weist flache Flanken auf.

Diese Methode weist aber einige Nachteile auf: Um genaue Laufzeitmessungen durchzuführen, müßte man einen sehr steilflankigen Puls in das OFW-Bauteil einkoppeln. Der Eingangs-IDT erzeugt daraus ein akustisches Wellenpaket der Breite $\tau = l/v$, wobei l die Länge des IDT darstellt und v die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle ist (Abbildung 5.1). Nach der Zeit $t = L/v$ erreicht das Wellenpaket den Empfangswandler und die akustische Welle wird in eine entsprechende Ausgangsspannung umgewandelt. Die Einhüllende des Ausgangssignals steigt bis zur Zeit $t = L/v + l/v$ linear an und fällt danach wieder ab. Die Impulsantwort eines OFW-Bauteils besitzt demnach eine Breite von $\tau = 2l/v$ und weist flache Flanken auf. Für Präzisionsmessungen ist die direkte Laufzeitmessung daher ungeeignet. Hinzu kommt, daß diese Methode im Vergleich zu anderen

Meßverfahren einen relativ hohen apparativen Aufwand [33] fordert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Methode nicht weiter verfolgt.

Aus Gleichung (5.1) lassen sich noch zwei weitere Meßmethoden ableiten. Wegen

$$dv = \frac{\partial v}{\partial \omega} d\omega + \frac{\partial v}{\partial \phi} d\phi, \quad (5.3)$$

kann die Änderung der Schallgeschwindigkeit einer OFW dadurch bestimmt werden, daß man entweder die Phase konstant hält und die Frequenzänderung mißt oder umgekehrt die Phase bei einer konstanten Frequenz detektiert. Beide Verfahren wurden zur Messung der Schallgeschwindigkeit verwendet und intensiv weiterentwickelt.

Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Frequenzmessung und geht besonders auf den in dieser Arbeit entwickelten induktiv gekoppelten Oszillator ein. Im zweiten Teil werden Methoden zur Messung der Phase vorgestellt.

5.1 OFW-Oszillatoren

Wegen der Bandpaßcharakteristik und der großen Verzögerungszeit lassen sich mit OFW-Bauteilen Oszillatoren von hoher Güte mit sehr geringem Aufwand aufbauen. Die Oszillationsfrequenz ist dabei direkt mit der Schallgeschwindigkeit verknüpft:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial \omega} d\omega \Big|_{\phi=\text{konst.}} = \frac{l}{\phi} d\omega \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dv}{v} = \frac{d\omega}{\omega}. \quad (5.4)$$

Die relative Frequenzänderung des Oszillators entspricht demnach gerade der relativen Geschwindigkeitsänderung des OFW-Bauteils.

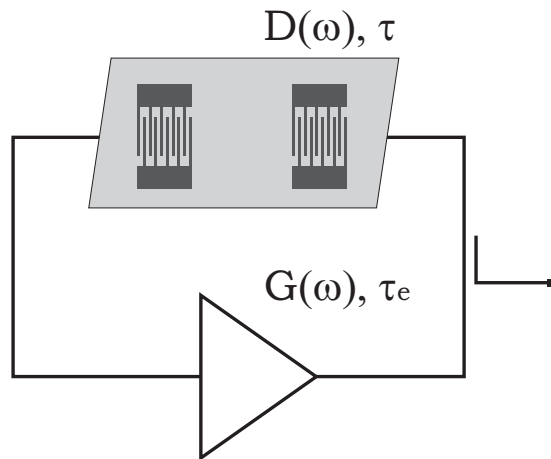


Abbildung 5.2: Prinzipdarstellung eines OFW-Bauteils im Oszillatorbetrieb. Der Ausgang eines Verstärkers wird mit Hilfe des OFW-Bauteils auf den Verstärkereingang rückgekoppelt. Übersteigt die Verstärkung die Kreisdämpfung und beträgt die Phasenverschiebung ein Vielfaches von 2π , so kommt es zur Selbsterregung. Zur Auskopplung des Oszillatorsignals benutzt man einen Richtkoppler, der in der Zeichnung rechts dargestellt ist.

Die einfachsten Oszillatoren lassen sich mit Verzögerungsleitungen realisieren [34]. In Abbildung 5.2 ist der prinzipielle Aufbau solch eines Oszillators mit einer Zweitor-Verzögerungsleitung dargestellt. Die Schaltung beruht auf einem rückgekoppelten Verstärker mit dem OFW-Bauteil als frequenzselektierendem Glied in der Rückkopplungsschleife. Allerdings müssen zum Anschwingen zwei Bedingungen erfüllt sein:

$$\text{Amplitudenbedingung: } G(\omega)D(\omega) \geq 1 \quad (5.5)$$

$$\text{Phasenbedingung: } \phi = \phi_O + \phi_e = \omega\tau + \phi_e = 2\pi n. \quad (5.6)$$

Gleichung (5.5) ist unmittelbar einleuchtend: Die Gesamtverstärkung $G(\omega)$ muß größer sein als die Kreisdämpfung $D(\omega)$. Der zweite Ausdruck (5.6) besagt, daß die Phasenverschiebung durch das OFW-Bauteil ϕ_O und durch die elektronischen Komponenten ϕ_e ein Vielfaches von 2π betragen muß. Nur so ist gewährleistet, daß konstruktive Interferenz vorliegt.

Aus der Phasenbedingung (5.6) können die „erlaubten“ Oszillatormoden abgeleitet werden:

$$\omega_n = \frac{1}{\tau}(2\pi n - \phi_e) \approx \frac{2\pi n}{\tau}. \quad (5.7)$$

In der Regel ist die Phasenverschiebung durch die Leitungen und die Elektronik viel kleiner als der Phasenbeitrag der Verzögerungsleitung. In Gleichung (5.7) wurde daher ϕ_e vernachlässigt. Die Oszillatormoden sind dann gerade durch ein Vielfaches der inversen Verzögerungszeit gegeben.

Sofern Phasen- und Amplitudenbedingung erfüllt sind, kann der Oszillator auf allen Moden im Bereich der Durchlasskurve des OFW-Bauteils schwingen. Für Sensorikanwendungen sind solche Multimoden-Oszillatoren eher ungeeignet, denn zum einen sollte der Oszillator immer auf der gleichen Frequenz anschwingen und zum anderen können während des Betriebs unerwünschte Modensprünge auftreten. Um dies zu vermeiden müssen Bandbreite und Modenabstand so aufeinander abgestimmt werden, daß der Oszillator alle Frequenzen bis auf eine unterdrückt. Abbildung 5.3 verdeutlicht dieses Prinzip der Modenselektion [35]. Da das zentrale Maximum der Durchlaßkurve gerade doppelt so breit ist wie

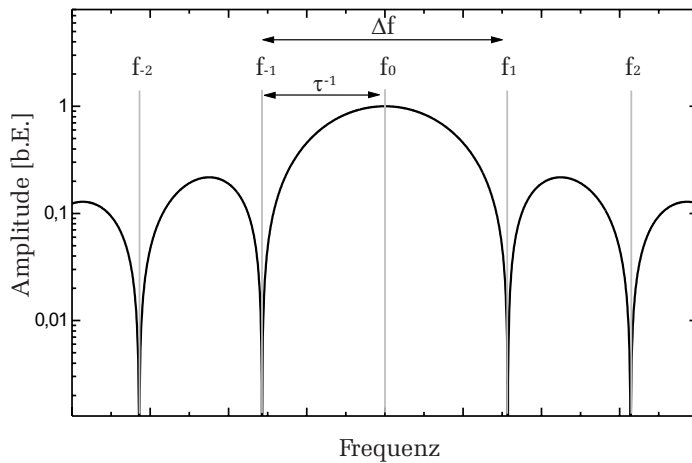


Abbildung 5.3: *Prinzip der Modenselektion. Die Bandbreite muß so gewählt werden, daß sie dem doppelten Modenabstand entspricht.*

die Breite der Nebenmaxima, müssen Modenabstand und Bandbreite so gewählt werden, daß eine Mode gerade bei der Elementarfrequenz f_0 liegt und alle anderen Moden bei den Nullstellen der Übertragungsfunktion des Wandlers. Damit dies zutrifft muß folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\Delta f = 2\frac{1}{\tau}. \quad (5.8)$$

Setzt man in diese Gleichung die Bandbreite Δf aus Gleichung (3.6) ein und berücksichtigt, dass Md gerade der Länge L eines IDT entspricht, so ergibt sich als Bedingung für den Einmodenbetrieb: Die Länge L eines IDT muß gerade der Länge der Laufstrecke l entsprechen (Abbildung 5.4).

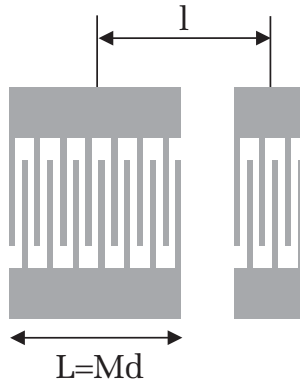


Abbildung 5.4: Bedingung für den Einmodenbetrieb eines OFW-Oszillators. Die Länge eines IDT muß der Länge der Laufstrecke entsprechen. Damit dies möglich ist, muß ein IDT breitbandiger ausgelegt werden.

In der Praxis besitzt ein OFW-Oszillator neben einem Verstärker und dem OFW-Bauteil noch weitere Komponenten. Neben zusätzlichen Verstärkern, einem Bandpaßfilter und eventuellen Dämpfungsgliedern ist in der Regel noch zusätzlich ein Phasenschieber implementiert. Dadurch kann die Phase im Kreis so abgestimmt werden, daß die Oszillation exakt bei der Mittenfrequenz der Schallwandler erfolgt. Auch besteht die Möglichkeit mit Hilfe eines regelbaren Verstärkers (AGC=Automatic Gain Control), die Dämpfung des OFW-Bauteils zu messen. Dazu wird die Verstärkung gerade so eingestellt, daß die Kreisdämpfung aufgehoben wird. Ändert sich die Dämpfung des OFW-Bauteils, wird die Verstärkung nachgeregelt, bis der Oszillator gerade anschwingt. Die Änderung des Verstärkungsfaktors entspricht dann gerade der Dämpfungsänderung [36].

5.1.1 Stabilität von OFW-Oszillatoren

Ein wichtiges Kriterium für die erreichbare untere Nachweisgrenze eines OFW-Sensors, ist seine Frequenzstabilität. Zur Beschreibung der Stabilitätseigenschaften eines Oszillators unterscheidet man zwischen der Kurzzeitstabilität (~ 1 Sekunde), die vor allem durch Rauschen begrenzt wird, Frequenzfluktuationen über einen mittleren Zeitbereich (~ 1 Stunde) sowie die Langzeitstabilität (~ 1 Jahr) [37]. Die Frequenzstabilität über einen mittleren bis langen Zeitraum beruht auf Frequenzdriften, die durch äußere Einflüsse (z.B. Temperaturschwankungen) und Alterungsprozesse des OFW-Bauteils verursacht werden. Diese Effekte lassen sich durch entsprechendes Temperieren und Passivieren des OFW-Bauteils minimieren [38], [39]. Desweiteren ist das in dieser Arbeit entwickelte Sensorsystem weitgehend „immun“ gegen Frequenzdriften (siehe Kapitel 8), so daß dieser Effekt an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden soll. Von elementarer Wichtigkeit ist es aber, die Ursachen der Kurzzeitstabilität zu kennen und somit das Frequenzrauschen zu minimieren.

Aussagen über die Kurzzeitstabilität lassen sich aus dem Rauschspektrum eines OFW-Oszillators ableiten. Nach [40] gilt für die Ausgangsleistung $P(\omega)$ eines selbstanschwingenden Einmoden-Oszillators im Bereich um die Resonanzfrequenz:

$$P(\omega) \propto \frac{1}{1 + A^2(\omega) - 2A(\omega) \cos(\omega - \omega_0)}, \quad (5.9)$$

wobei ω_0 die Oszillationsfrequenz ist und $A(\omega)$ den Ausdruck

$$A(\omega) = 1 - \frac{2kTF(\omega)G(\omega)^2}{P_0\tau} \quad (5.10)$$

darstellt. In obiger Gleichung beschreibt F die Rauschzahl des Verstärkers, G die Verstärkung, P_0 die Ausgangsleistung des (gesättigten) Verstärkers und τ die Verzögerungszeit des OFW-Bauteils. Für eine maximale Kurzzeitstabilität muß die Ausgangsleistung des Oszillators für alle Frequenzen bis auf die Resonanzfrequenz ω_0 möglichst klein sein. Dies ist dann erfüllt, wenn $A(\omega)$ gegen Eins geht. Aus der Bedingung $A(\omega) \rightarrow 1$ lassen sich einige wichtige Folgerungen für die Kurzzeitstabilität ableiten:

- Der Verstärker sollte eine geringe Rauschzahl F und eine große Ausgangsleistung P_0 aufweisen.
- Damit die erforderliche Verstärkung G klein ist, sollte die Einfügungsdämpfung des OFW-Bauteils so klein wie möglich sein.
- Die Verzögerungszeit τ soll groß sein.

Der erste Punkt ist unmittelbar einleuchtend und kann durch eine geeignete Wahl der Verstärker leicht erfüllt werden. Die beiden anderen Forderungen verhalten sich jedoch zueinander konträr. Um eine lange Verzögerungszeit zu erhalten, muß die Laufstrecke entsprechend lang gewählt werden. Damit verbunden ist aber auch eine Vergrößerung der Laufstreckendämpfung D . Um beide Effekte zu quantifizieren, wird in [40] eine effektive Güte definiert:

$$Q_{eff} = \frac{\omega_0\tau}{\sqrt{D}}. \quad (5.11)$$

Nimmt man für die Laufstreckendämpfung ein exponentielles Verhalten gemäß

$$D \propto \exp\left(\frac{\ln(10)}{10}\alpha\tau\right) \quad (5.12)$$

an, wobei α die Dämpfung pro Laufzeit beschreibt, so läßt sich leicht die maximale Güte als Funktion der Laufzeit τ berechnen: Differentiation von Gleichung (5.11), unter Berücksichtigung von Gleichung (5.12), nach τ und Berechnung der Nullstelle, liefert die optimale Laufzeit, bei der das Oszillatorrauschen ein Minimum einnimmt:

$$\tau_{opt} = \frac{20}{\ln(10)} \frac{1}{\alpha} \approx \frac{8,69}{\alpha}. \quad (5.13)$$

Das gleiche Ergebnis erhält man auch, wenn man direkt das Leistungsspektrum eines OFW-Oszillator untersucht [41].

Die Verzögerungszeit und damit die Länge der Laufstrecke muß der Laufstreckendämpfung α so angepaßt werden, daß Gleichung (5.13) erfüllt ist. Dazu ein Beispiel:

Nach [42] kann die Dämpfung pro Laufzeit eines unbeschichteten OFW-Bauteils (STX-Quarz) abgeschätzt werden durch:

$$\alpha \approx 0,47f + 2,62f^2, \quad (5.14)$$

wobei die Frequenz f in GHz anzugeben ist und die Dämpfungszahl in Einheiten von $\text{dB}/\mu\text{s}$ beschrieben wird. Bei einer Betriebsfrequenz von 318 MHz ergibt sich damit eine Substratdämpfung von ungefähr $0,4 \text{ dB}/\mu\text{s}$. Damit beträgt nach (5.13) die optimale Laufzeit $\tau_{\text{opt}} \approx 21,7 \mu\text{s}$. Mit $v = 0,3158 \text{ cm}/\mu\text{s}$ entspricht dies einer Laufstreckenlänge von ungefähr $6,8 \text{ cm}$. Anders sieht die Situation aus, wenn das OFW-Bauteil mit einem Sorptionsfilm, z.B. einem Polymerfilm, beschichtet wird. Die dabei auftretenden Dämpfungsänderungen betragen typischerweise $7,5 \text{ dB}$ ($\approx 100 \text{ nm}$ Polyisobutylenfilm, Bauteildesign iq-318-440-870), bzw. $2,7 \text{ dB}/\mu\text{s}$. In diesem Fall ergibt sich eine optimale Laufstreckendistanz von 1 cm ; ein Wert der durchaus zu realisieren ist.

Für die Sensorik heißt dies, daß es keine optimale Verzögerungszeit gibt, sondern die Länge der Laufstrecke stets von der Dämpfung des Sorptionsfilms abhängt. Ist man an sehr rauscharmen Oszillatorschaltungen interessiert, so sollte beim Design eines Sensors die Dämpfung des sensitiven Films mitberücksichtigt werden. Allerdings muß auch gesagt werden, daß eine Laufzeitoptimierung nicht immer ohne weiteres möglich ist. Zum einen führen schwach dämpfende Filme zu sehr großen Bauteildimensionen, die die Praxistauglichkeit der Sensoren einschränken. Zum anderen wird dadurch in der Regel auch nicht die Bedingung für den Einmodenbetrieb erfüllt sein.

5.2 Induktiv gekoppelte Oszillatoren

Das Prinzip der induktiven Ankopplung von OFW-Bauteilen besitzt derart viele Vorteile, daß diese Technik die konventionelle Ankopplung mittels Bondverbindungen, nahezu gänzlich aus unserem Labor verdrängt hat [11], [43], [44]. Allerdings setzen Messungen mit induktiv gekoppelten Bauteilen in den meisten Fällen sehr teure und unhandliche Meßgeräte voraus, die die Einsatzfähigkeit dieser Sensoren auf den Laborbetrieb einschränken. Da man bei Messungen mit polymerbeschichteten OFW-Bauteilen in erster Linie an der Änderung der relativen Ausbreitungsgeschwindigkeit interessiert ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, wie weit das Konzept der induktiven Ankopplung für den Oszillatorbetrieb geeignet ist.

5.2.1 „Eintor“-Oszillator

Mit gebondeten OFW-Bauteilen läßt sich ein Oszillator sehr leicht realisieren. Da solche „Zweitör“-Bauteile ein definiertes Eingangs- und Ausgangstor besitzen, können sie bequem als frequenzbestimmendes Glied, in die Rückkopplungsschleife eines Verstärkers geschaltet werden. Bei dem in Kapitel 3.1.1 vorgestellten induktiv gekoppelten OFW-Bauteil ist die Situation komplizierter. Da es sich bei diesem Bauteil um ein „Eintor“ mit gleichem Eingangs- und Ausgangstor handelt, können sie nicht unmittelbar als Rückkopplungsglied eines Verstärkers verwendet werden. Um dennoch ein „Eintor“ als Oszillator zu betreiben, muß das in das Bauteil eingekoppelte Signal vom Ausgangssignal getrennt werden. Dies kann mit Hilfe eines sogenannten Hybridrichtkopplers erreicht werden [22]. Bei einem Hybrid handelt es sich um ein „Viertor“ mit zwei voneinander entkoppelten Zweigen (Abbildung 5.5). Wird an einem beliebigen Tor eine Leistung eingespeist und sind alle anderen Tore korrekt terminiert, so folgt eine Leistungsaufspaltung des Signals auf

zwei andere Tore, während an dem verbleibenden vierten Tor keine Leistung ausgekoppelt wird.

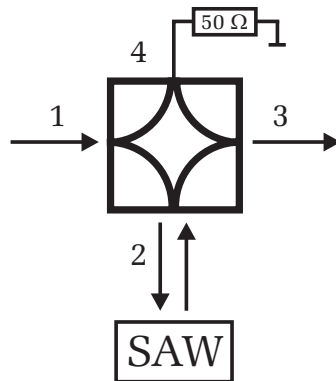


Abbildung 5.5: Prinzipdarstellung eines Hybridrichtkopplers mit dem das in das OFW-Bauteil eingekoppelte Signal vom Ausgangssignal getrennt werden kann.

Für den Oszillatorbetrieb werden nur drei Tore benötigt, weshalb der vierte Anschluß mit einem Abschlußwiderstand versehen ist. Wird nun an Tor 1 eine HF-Leistung eingespeist, so wird diese jeweils zur Hälfte (3 dB Koppler) auf Tor 2 und Tor 4 aufgespalten. Wichtig ist ein korrekter Abschluß von Tor 4, so daß hier keine Reflexionen auftreten. Auch das OFW-Bauteil an Tor 2 muß die richtige Impedanz aufweisen. Nach der Signallaufzeit liegt das Ausgangssignal des OFW-Bauteils an Tor 2 an und wird wiederum an Tor 1 und Tor 3 aufgespalten. Mit dieser Schaltung sind nun Eingangs- und Ausgangssignal des Sensors voneinander getrennt. Die Leistung wird an Tor 1 eingekoppelt und das Sensorsignal liegt an Tor 3 an.

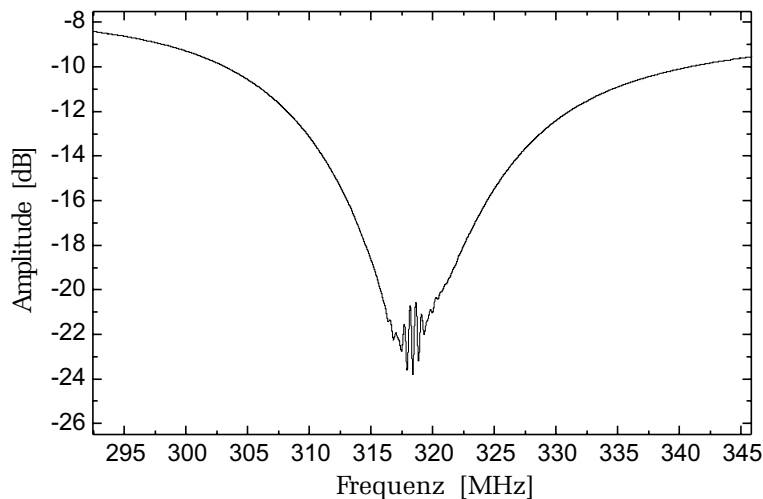


Abbildung 5.6: Transmissionspektrum eines Eintor OFW-Bauteils. Eingangs- und Ausgangssignal des Bauteils wurden mit Hilfe eines Hybridrichtkopplers separiert.

Abbildung 5.6 zeigt das Transmissionsspektrum eines „Eintor“-Bauteils mit Hybridrichtkoppler. Deutlich zu erkennen ist die Bauteilresonanz bei 318 MHz. Allerdings läßt sich diese Anordnung so noch nicht als Oszillator betreiben. Wie man der Abbildung entnehmen kann, ist die Durchgangsdämpfung im Bereich der Bauteilresonanz am größten. Hier stimmt die Impedanz des OFW-Bauteils mit der Impedanz des Hybridrichtkopplers überein und es wird die maximale Leistung in das Bauteil ein- und ausgekoppelt. Außerhalb der Resonanzfrequenz wird dagegen so gut wie keine Leistung in das Bauteil eingekoppelt, so daß das HF-Signal direkt zum Ausgang gelangt und nur schwach gedämpft wird.

Würde man diese Schaltung als Rückkoppelglied eines Verstärkers benutzen, so würde der Oszillator bei der Frequenz schwingen, bei der die Durchgangsdämpfung am geringsten ist¹. Diese Frequenz liegt aber niemals bei der Resonanzfrequenz des Bauteils.

Um die richtige Oszillationsfrequenz einzustellen, benötigt man zusätzlich noch einen Bandpaßfilter, dessen Bandbreite hinreichend klein ist, um den gewünschten Frequenzbereich auszufiltern. Da die verwendeten Quarz-Bauteile aufgrund der hohen Fingeranzahl sehr schmalbandig sind, sollte der Bandpaßfilter eine 3 dB Breite kleiner 15 MHz aufweisen. Bei den hohen Frequenzen sind solche schmalbandigen Filter nicht trivial. Ein aus diskreten Kapazitäten und Induktivitäten aufgebauter Filter wies zwar eine ausreichend kleine Bandbreite auf, besaß aber eine nicht vertretbare Einfügungsdämpfung von über 15 dB. Gute Ergebnisse wurden dagegen mit sogenannten Helicalfiltern erzielt. Die 3 dB Breite beträgt bei diesen Filtern etwa 12 MHz und die Einfügungsdämpfung ist kleiner als 3 dB.

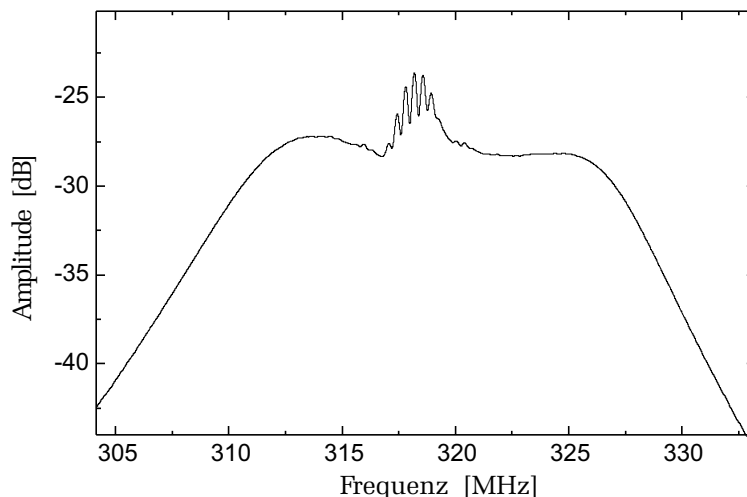


Abbildung 5.7: *Transmissionspektrum eines Eintor OFW-Bauteils mit Hybridrichtkoppler und Bandpaßfilter im Bereich der Bauteilresonanz.*

Abbildung 5.7 zeigt das Transmissionspektrum mit einem zusätzlichen Bandpaßfilter. Die kleinste Einfügungsdämpfung liegt bei der Bauteilresonanz, so daß der Oszillator auf dieser Frequenz anschwingen kann. Mit der beschriebenen Anordnung aus OFW-Bauteil, Hybridrichtkoppler, Bandpaßfilter und einem zusätzlichen Verstärker konnte erfolgreich eine Oszillatorschaltung aufgebaut werden.

Um die Eigenschaften des OFW-Bauteils im Oszillatorbetrieb zu untersuchen, wurde in die Oszillatorelektronik zusätzlich noch ein Phasenschieber integriert. Durch Variierung der Phase im Kreis kann die Oszillationsfrequenz über einen gewissen Bereich innerhalb der Durchlaßkurve des OFW-Bauteils getrimmt werden. Das „Frequenzspektrum“ des Oszillators ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Jeder Punkt entspricht einer unterschiedlichen Phase. Insgesamt kann das OFW-Bauteil auf sechs Moden innerhalb der IDT-Bandbreite von 2,9 MHz schwingen. Der gemessene Modenabstand beträgt 375 kHz und entspricht ziemlich genau der inversen Verzögerungszeit von $2,75 \mu\text{s}$ (Bauteildesign iq-318-550-870). Auch außerhalb der IDT-Bandbreite kann der Oszillator schwingen. Allerdings wird hier die Oszillationsbedingung nicht durch das OFW-Bauteil, sondern durch den Bandpaß festgelegt.

¹Es muß natürlich auch die Phasenbedingung erfüllt sein.

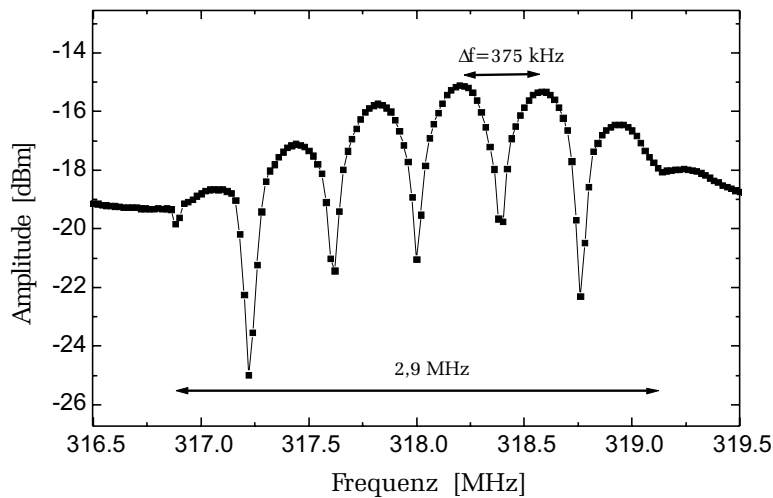


Abbildung 5.8: „Frequenzspektrum“ eines Eintor OFW-Oszillators. Die Meßdaten wurden durch Variierung der Phase im Oszillatorkreis aufgenommen. Schön zu erkennen sind die einzelnen Oszillatormoden, die durch die IDT-Bandbreite moduliert sind.

Mit diesem „Eintor“-OFW-Oszillator konnten erfolgreiche Sensorikexperimente durchgeführt werden. Allerdings soll an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, daß diese Methode auch diverse Nachteile aufweist. Zum einen liefert der Hybridrichtkoppler wegen der Leistungsaufspaltung bei der Signaleinkoppelung und Auskoppelung eine zusätzliche Einfügungsdämpfung von 6 dB. Zum anderen, und das ist bei dieser Schaltung der entscheidende Nachteil, funktioniert dieses Prinzip nur dann zuverlässig, wenn die Impedanz des OFW-Bauteils möglichst genau mit der Impedanz des Hybrids übereinstimmt. Ist dies nicht erfüllt, so wird das HF-Signal, ohne daß es in das OFW-Bauteil einkoppelt, direkt zum Ausgang des Hybrids reflektiert. Die Bauteilimpedanz muß daher mit einer zusätzlichen Elektronik sehr exakt abgestimmt werden. Zudem zeigte sich, daß es manchmal während des Betriebs zu unerklärlichen Signalsprüngen (keine Modensprünge) kam, was die Zuverlässigkeit dieses Messprinzips einschränkte.

5.2.2 „Zweitor“-Oszillator

Die oben genannten Probleme lassen sich umgehen, wenn man wie bei den gebondeten Bauteilen, induktiv gekoppelte OFW-Bauteile mit einem separaten Eingangs- und Ausgangstor verwendet. Am einfachsten läßt sich dies realisieren, indem sowohl Sende- als auch Empfangs-IDT jeweils mit einer eigenen Ankoppelspule versehen werden. Das Grundprinzip solch eines induktiv gekoppelten „Zweitor“-OFW-Bauteils ist in Abbildung 5.9 zu sehen.

Das Funktionsprinzip entspricht in etwa dem eines induktiv gekoppelten „Eintors“, mit der Ausnahme, daß die gesamte Anordnung hier aus insgesamt vier Koppelspulen besteht. Ein Spulenpaar befindet sich auf dem OFW-Bauteil und verbindet die IDT's, das andere Spulenpaar ist in einer elektronischen Schaltung integriert.

Primär-Sendespule und Sekundär-Empfangsspule wurden direkt auf einer handelsüblichen Platine, auf der sich auch die gesamte Oszillatorelektronik befindet, integriert. Bei dem Trägermaterial handelt es sich um ein Epoxydharz. Die gesamte Rückseite der Platine ist mit einer 35 μm dicken Kupferrauflage metallisiert. Das Spulenpaar befindet sich auf der Bestückungsseite der Platine und wurde in einem photolithografischen Ätzverfahren hergestellt.

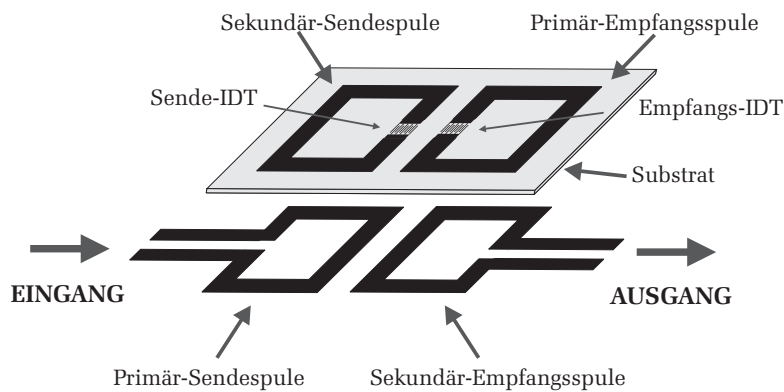


Abbildung 5.9: Funktionsprinzip eines induktiv gekoppelten „Zweitordnungs“-OFW-Bauteils. Jeder IDT besitzt eine eigene Koppelspule. Die Ankopplung an die Elektronik erfolgt mit Hilfe eines weiteren Spulenpaares.

So einfach dieses Prinzip zunächst erscheint, so kompliziert war dessen Realisierung. Ein großes Problem dieser Ankopplungsmethode ist das elektrische Übersprechen. Wegen der kapazitiven und induktiven Kopplung der einzelnen Spulen gelangt ein Teil der eingespeisten Leistung, ohne in das OFW-Bauteil einzukoppeln, direkt an den Ausgang. Dies führt zu einer Erhöhung der „akustischen“ Durchgangsdämpfung, sowie zu einem störenden Ripple, das dem Amplituden- und Phasenspektrum überlagert ist. Befindet sich kein OFW-Bauteil auf der Primär-Sendespule und Sekundär-Empfangsspule, so sollte die Durchgangsdämpfung im Idealfall unendlich sein, d.h. ohne Bauteil sollte möglichst keine Leistung zum Ausgang übertragen werden. Allerdings wiesen die ersten Spulendesigns eine recht kleine Durchgangsdämpfung von nur 20 dB auf. Ein Oszillatorbetrieb war mit diesem Design nicht möglich.

Um die Isolation des Spulenpaares zu optimieren, wurden mit Hilfe des Programms *Micro-wave Office* der Firma Applied Wave Research [45] Simulationsrechnungen durchgeführt. Mit dieser Software können die Streuparameter² sowie charakteristische Größen wie z.B. die Impedanz eines in Schichtstrukturen angeordneten Leitersystems berechnet werden. Die der Rechnung zugrundeliegende Geometrie ist in Abbildung 5.10 skizziert.

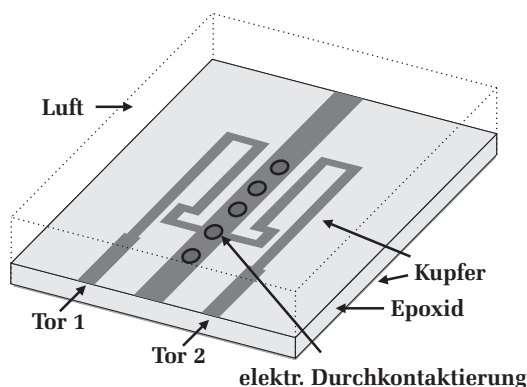


Abbildung 5.10: Modell der Koppelspulen zur Simulation der Durchgangsdämpfung. Die Rückseite der Platine ist mit einer 35 μm dicken Kupferschicht versehen. Auf der Platinenoberseite befinden sich die beiden Koppelspulen. Zusätzlich wurde zwischen den Spulen noch eine Masseleitung eingefügt, die durch Durchkontaktierungen mit der Platinenunterseite elektrisch verbunden ist.

Die durchgeführten Simulationen haben ergeben, daß die Isolation durch Hinzufügen einer Abschirmung in Form einer Masseleitung zwischen den Spulenpaaren stark verbessert

²Die Eigenschaften eines linearen Zweitorts können durch die Angabe von vier Variablen charakterisiert werden. Ein Variablensatz sind z.B. die Streuparameter S_{kl} . Dabei beschreibt S_{11} die an Tor 1 reflektierte Amplitude und S_{21} das Verhältnis der an Tor 2 ausgekoppelten Amplitude zu der in Tor 1 eingekoppelten Amplitude. Entsprechendes gilt für S_{22} und S_{12} .

werden kann. Dabei ist aber unbedingt darauf zu achten, daß die Abschirmung sehr gut mit Masse verbunden ist. Bei einer schlechten Masseanbindung wird die Durchgangsdämpfung sogar noch erniedrigt. Die besten Ergebnisse wurden durch die Verwendung mehrerer Durchkontaktierungen erzielt. Diese verbinden die Abschirmung auf dem kürzesten Wege, mit der Massefläche auf der Rückseite der Platine. Ein Vergleich ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

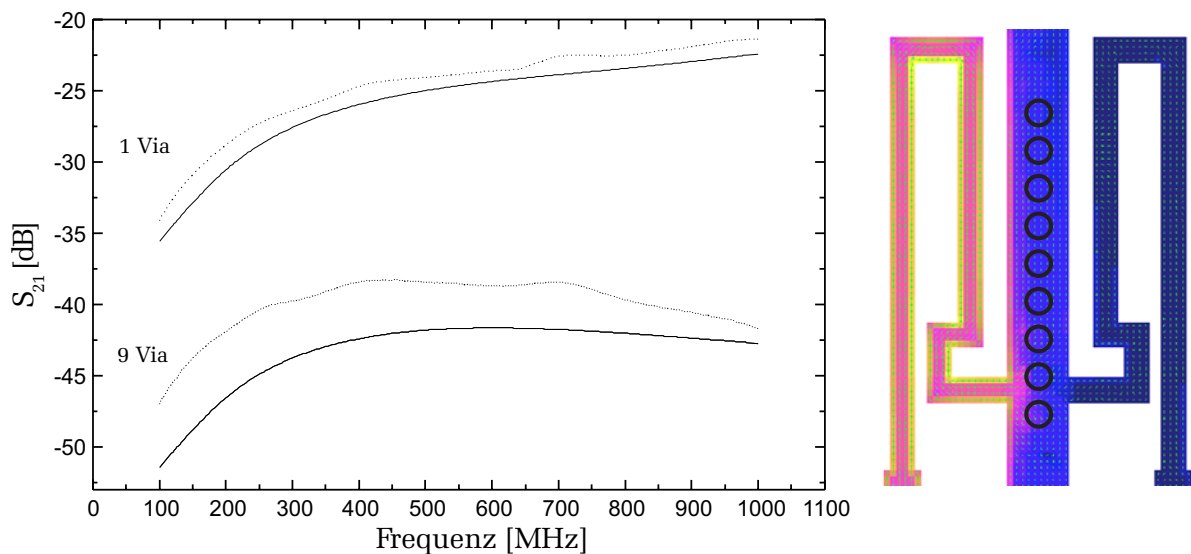


Abbildung 5.11: **Links:** Berechneter (durchgezogene Linie) und gemessener (gepunktete Linie) Verlauf der Durchgangsdämpfung S_{21} von Tor 1 nach Tor 2. Bei den beiden unteren Kurven ist die Abschirmung mit neun Durchkontaktierungen (Vias) mit Masse verbunden. Bei den oberen Kurven erfolgte die Masseanbindung nur mit einer Durchkontaktierung. Je besser die Abschirmung mit Masse verbunden ist, desto größer ist die Durchgangsdämpfung und damit auch die Isolierung von Tor 1 und Tor 2. **Rechts:** Modellierter Stromverlauf in den Koppelspulen. Gelb- und Rottöne verweisen auf einen hohen Strom, dunkelblau zeigt dagegen die Bereiche in denen ein geringer Strom fließt. Durch die gute Masseanbindung (9 Vias) der Abschirmung ist das Übersprechen in die rechte Teilspule gering.

Die Platine die zur Ansteuerung von „Zweiter“-OFW-Bauteilen entwickelt wurde, ist in Abbildung 5.12 zu sehen. Zusätzlich ist noch ein entsprechendes OFW-Bauteil und ein Schaltplan der Oszillatorelektronik dargestellt.

Die Oszillatorelektronik besteht aus einem Bandpaßfilter, der zusammen mit dem OFW-Bauteil in der Rückkoppelschleife zweier Verstärker-IC's liegt. Das Widerstandsnetzwerk zwischen den Verstärkern dient zur Auskoppelung des Oszillatorsignals. Bei dem Bandpaß handelt es sich um LC-Resonanzkreise, wobei die Koppelspulen die jeweiligen Induktivitäten darstellen. Als Verstärker wurden sehr rauscharme Typen verwendet, die speziell für Oszillatorschaltungen entwickelt wurden [46]. Die Gesamtverstärkung ist über die Betriebsspannung einstellbar und beträgt bei 300 MHz bis zu 40 dB.

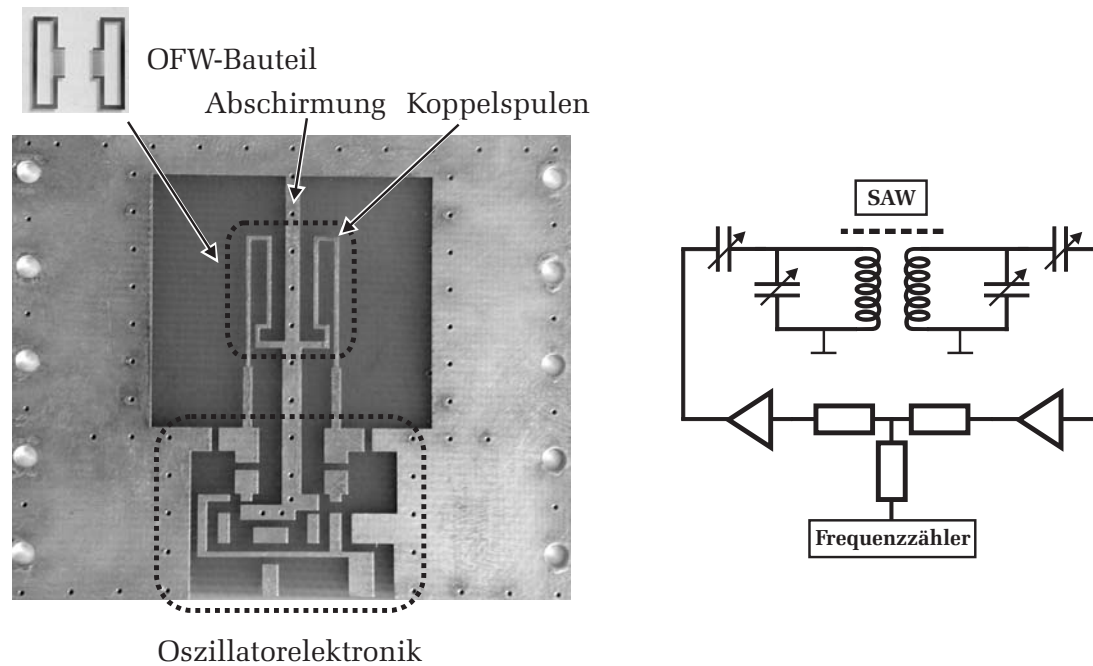


Abbildung 5.12: Entwickelte Platine (Maßstab 1:1) für den Oszillatorbetrieb von „Zweiter“-OFW-Bauteilen. Links oben ist ein entsprechendes Bauteil zu sehen. Zur Ankopplung wird das Bauteil einfach auf die Koppelspulen platziert. Im unteren Teil der Platine befinden sich Lötflächen für die Oszillatorelektronik. Der dazugehörige Schaltplan ist im Bild rechts dargestellt.

5.3 Der modengekoppelte Oszillator

Neben dem induktiv gekoppelten Oszillator wurde auch die Eignung eines völlig neuen Konzepts für die Sensorik untersucht: Der modengekoppelte Oszillator.

Das Prinzip der Modenkopplung ist eigentlich schon länger bekannt und findet z.B. im Bereich der Lasertechnik zur Erzeugung ultrakurzer Pulse Verwendung [47]. Genauso wie bei einem optischen Resonator kann auch ein OFW-Oszillator auf mehreren Moden schwingen: Die Phasenbedingung (5.6) fordert, daß die totale Phasenverschiebung im Oszillatorkreis ein Vielfaches von 2π betragen muß. Unter Vernachlässigung der Phasenverschiebung durch die Elektronik³ ergibt sich somit ein Modenabstand, der durch die inverse Verzögerungszeit des OFW-Bauteils bestimmt wird (vergleiche Abbildung 5.3). Die Anzahl der Moden wird dabei in der Regel durch die Bandbreite des OFW-Bauteils festgelegt. Von Modenkopplung spricht man nun, wenn alle oder zumindest mehrere der möglichen Oszillatormoden simultan angeregt werden. Angenommen der Oszillator schwinde gleichzeitig auf mehreren äquidistanten Moden. Die Amplitude aller einzelnen Moden sei zeitlich konstant; dann folgt für die resultierende Schwingung:

$$\psi(t) = \sum_{n=-m}^m A_n(\omega) \exp[i((\omega + n\Delta\omega)t + \phi_n(t))], \quad (5.15)$$

³Dies ist durchaus gerechtfertigt, da die Lichtgeschwindigkeit ungefähr fünf Größenordnungen höher ist als die Schallgeschwindigkeit der OFW.

wobei $N = 2m + 1$ die Anzahl der angeregten Moden, $A_n(\omega)$ einen Wichtungsfaktor und $\Delta\omega$ den Modenabstand definiert. Gleichung (5.15) beschreibt allgemein die Superposition von mehreren harmonischen Schwingungen. Besonders interessant ist aber der Fall, bei dem alle Moden eine zeitlich konstante Phasenbeziehung aufweisen. Nur dann ergibt sich ein stationäres Signal. Betragen zudem die Phasen aller Moden ein Vielfaches von 2π , so interferieren alle Einzelmoden konstruktiv. Für diese Randbedingungen und unter der Annahme, dass alle Moden die gleiche Amplitude besitzen, lässt sich Gleichung (5.15) leicht auswerten:

$$\psi(t) = \exp(i\omega t) \frac{\sin(N\Delta\omega t/2)}{\sin(\Delta\omega t/2)}. \quad (5.16)$$

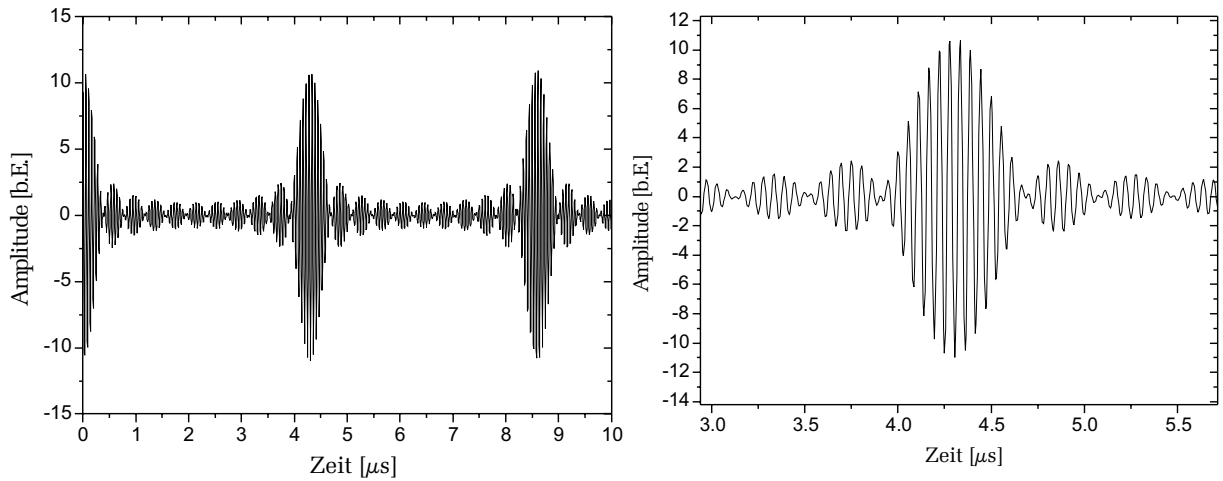


Abbildung 5.13: **Links:** Superposition von elf Moden gleicher Amplitude und Phase. Es ergibt sich ein Pulsabstand, der durch die Verzögerungszeit des OFW-Bauteils bestimmt wird (inverser Modenabstand). **Rechts:** Vergrößerung des Bereichs um $4,2 \mu\text{s}$. Zu erkennen ist die amplitudenmodulierte Grundmode von 218 MHz.

Abbildung zeigt die Überlagerung von insgesamt elf Moden mit gleichen Amplituden ($A_n(\omega) = 1$) und identischen Phasen ($\phi_n(t) = 0$). Die Grundmode für $n = 0$ beträgt 218 MHz⁴. Bei allen weiteren Moden erhöht bzw. erniedrigt sich die Frequenz um ein Vielfaches des Modenabstands von hier $\Delta\omega = (4,2 \mu\text{s})^{-1}$.

Im modengekoppelten Betrieb erhält man also einen Pulsoszillator, dessen Repetitionsrate durch die Verzögerungszeit des OFW-Bauteils bestimmt wird. Je mehr Moden angeregt werden, desto schmaler und höher sind die Pulse⁵. Für die Praxis heißt dies, daß die OFW-Bauteile möglichst breitbandig und falls keine bestimmte Repetitionsrate nötig ist, eine möglichst große Verzögerungszeit besitzen sollten.

Das Prinzip der Modenkopplung kann zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit eines Sensors benutzt werden. Anstatt die cw-Frequenz⁶ im Oszillator zu messen, wird hier

⁴Dieser Parameter und der Modenabstand von $\Delta\omega = (4,2 \mu\text{s})^{-1}$ entsprechen dem realen Bauteil bn-218-40-938. Siehe dazu Abschnitt 6.2.

⁵Die maximal erreichbare Signalhöhe hängt natürlich von den verwendeten Verstärkern ab.

⁶cw = continuous wave, Einmoden Oszillator.

die Repetitionsfrequenz bestimmt. Geht man davon aus, daß der Sensor dispersionsfrei⁷ ist, so ist wie auch beim cw-Oszillator, die relative Änderung der Pulsfrequenz identisch mit der relativen Änderung der Schallgeschwindigkeit. Die Vorteile dieser Meßmethode sind offensichtlich: Da die Meßfrequenz typischerweise um einen Faktor 1000 kleiner als die cw-Frequenz ist, wird der elektronische Aufwand des HF-Zählers deutlich verringert. Zudem können im Gegensatz zum cw-Oszillator keine Modensprünge mehr auftreten. Es ist also nicht notwendig spezielle Einmodenbauteile (siehe Abbildung 5.4) zu verwenden, die die Anzahl der freien Designparameter eines OFW-Bauteils (Bandbreite, Laufstrecke) stark einschränken.

Um die Modenkopplung, oder vielleicht besser ausgedrückt die Phasenkopplung der simultan angeregten Moden zu verwirklichen, bieten sich prinzipiell mehrere Methoden an [48]. Allen hier untersuchten Verfahren gemein ist jedoch, daß sie die Eigenschaften einer Nichtlinearität ausnutzen. Im extremsten Fall stellt so eine Nichtlinearität einen einfachen Schalter dar, wie er auch im Bereich der Lasertechnik zur Erzeugung ultrakurzer Pulse, z.B. in Form einer Güteschaltung mit einer Kerr-Zelle oder mit einem akustooptischen Modulator verwendet wird. Um das Prinzip zu verstehen, betrachtet man am besten den Vorgang der Pulsentstehung im Zeitbereich. Baut man in den Oszillatorkreis einen Schalter ein, der synchron mit der Verzögerungszeit des OFW-Bauteils für einen gewissen Zeitraum öffnet, so ergibt sich als einziger stabiler Zustand die Modenkopplung mit der oben angenommenen Phasenkopplung. Nur wenn alle Moden simultan angeregt werden und zudem die Phasen aller Moden ein Vielfaches von 2π betragen, passen die daraus resultierenden Pulse in das durch den Schalter geöffnete Tor hinein. Alle davon abweichende Anfangsbedingungen führen nach mehrfachen Oszillatorumläufen zu destruktiven Interferenzen.

Damit diese Anordnung sensitiv auf, durch die Sensorreaktion bedingte Änderung der Schallgeschwindigkeit und damit auf die Änderung der Verzögerungszeit reagiert, muß der Schalter durch das OFW-Bauteil selbst getriggert werden. Allerdings stellt die Triggierung des Schalters bei dieser aktiven Modenkopplung zur Zeit noch ein Problem dar. Daher wurde zunächst der Weg der passiven Modenkopplung eingeschlagen, bei dem der Schalter durch eine Diode ersetzt wurde. Eine Diode besitzt die Eigenschaft, daß die Durchgangsdämpfung nichtlinear von der Eingangsleistung abhängt. Wegen der exponentiellen Kennlinie im Durchlaßbereich, werden kleinere Signale stärker gedämpft als große Signalamplituden. Die Diode wird also als amplitudensensitiver Schalter betrieben und durch die vorhandene Signalamplitude selbst „getriggert“. Nur wenn alle, oder zumindest mehrere Moden simultan angeregt werden und die Phasenbedingung erfüllt ist, ist die Amplitude des resultierenden Signals groß genug, den Diodenschalter zu passieren. Somit liegt eine Kopplung der Moden vor und der Oszillator wird zum Pulsoszillator. Das obere Bild in Abbildung 5.14 zeigt eine Skizze der verwendeten Elektronik. Im Vergleich zum cw-Oszillator benötigt man für die Modenkopplung zusätzlich eine Nichtlinearität sowie zur Detektion der Pulse einen Gleichrichter.

Neben der hier beschriebenen Nichtlinearität in Form einer Diode, wurden verschiedene andere Schaltungen getestet. Dabei zeigte sich, daß bestimmte HF-Verstärker, die unterhalb der Betriebsspannung betrieben werden, ebenfalls ein nichtlineares Verhalten auf-

⁷Im Bereich der Bandbreite des OFW-Bauteils sollte dies bei den hier verwendeten Polymerfilmen in der Regel erfüllt sein.

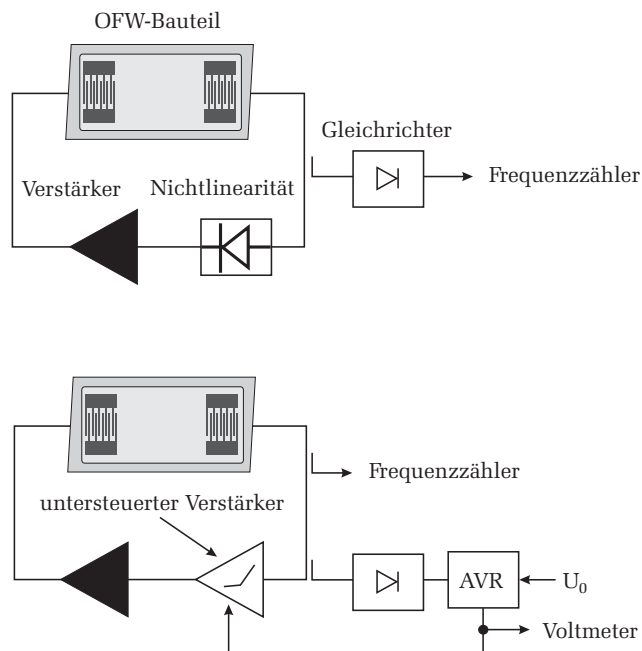


Abbildung 5.14: **Oben:** Schematischer Aufbau des modengekoppelten Oszillators. Zwischen dem OFW-Bauteil und dem Verstärker ist eine Nichtlinearität in Form einer Diode eingefügt. Um die Pulsfrequenz mit einem Frequenzzähler zu messen, müssen die Pulse zuvor noch gleichgerichtet werden. **Unten:** Aufbau mit einem untersteuerter Verstärker als Nichtlinearität und zusätzlicher Verstärkungsregelung (AVR = Automatische Verstärkungsregelung). Bei letzterem wird das Pulssignal gleichgerichtet und mit Hilfe eines Tiefpasses gefiltert. Dieser Istwert wird mit einer vorgegebenen Referenz U_0 verglichen und der Arbeitspunkt des untersteuerter Verstärkers so variiert, daß der Istwert mit dem vorgegebenen Referenzwert übereinstimmt.

weisen. Zudem sind diese aufgrund der steilen und außerdem noch variierbaren Kennlinie, besonders gut zur Realisierung des modengekoppelten Betriebs eines OFW-Oszillators geeignet. Desweiteren wurde eine Regeleinheit entwickelt, die die Nichtlinearität immer im optimalen Arbeitspunkt betreibt. Dadurch können auch unterschiedliche Bauteile mit abweichenden Einfügungsdämpfungen verwendet werden, ohne dass jedesmal eine komplizierte Justierung der Arbeitspunkte notwendig ist.

Mit dieser Anordnung konnte ein zuverlässiger Meßaufbau des modengekoppelten Oszillators verwirklicht werden. Eine sehr detaillierte Beschreibung der zugrundeliegenden Elektronik findet sich in der Diplomarbeit von Martin Philipp [49]. Die Gegenüberstellung dieses Meßprinzips zu den anderen hier behandelten Meßmethoden erfolgt in Abschnitt 7.6. Eine Messung des Frequenzspektrums und des Zeitsignals im modengekoppelten Betrieb ist in Abbildung 5.15 zu sehen.

5.4 Messungen mit dem Netzwerkanalysator

Mit den bisher diskutierten Oszillatorschaltungen kann nur die Änderung der Schallgeschwindigkeit eines OFW-Bauteils durch Messung der Oszillationsfrequenz bestimmt werden. Dämpfungsmessungen können mit diesen einfachen Schaltungen nicht durchgeführt werden. Um sowohl die Schallgeschwindigkeit als auch die Dämpfung zu detektieren bieten sich Messungen mit dem Netzwerkanalysator an. Da dieses Gerät in Reflexion und in Transmission betrieben werden kann, können mit ihm sowohl „Eintor“- als auch „Zweit“- OFW- Bauteile vermessen werden. Dazu generiert der Netzwerkanalysator innerhalb eines voreingestellten Frequenzbandes eine HF-Leistung, die in das Bauteil eingespeist wird. Aus dem Verhältnis von eingekoppelter zur empfangener Leistung berechnet der Netzwerkanalysator das Amplituden- und Phasenspektrum.

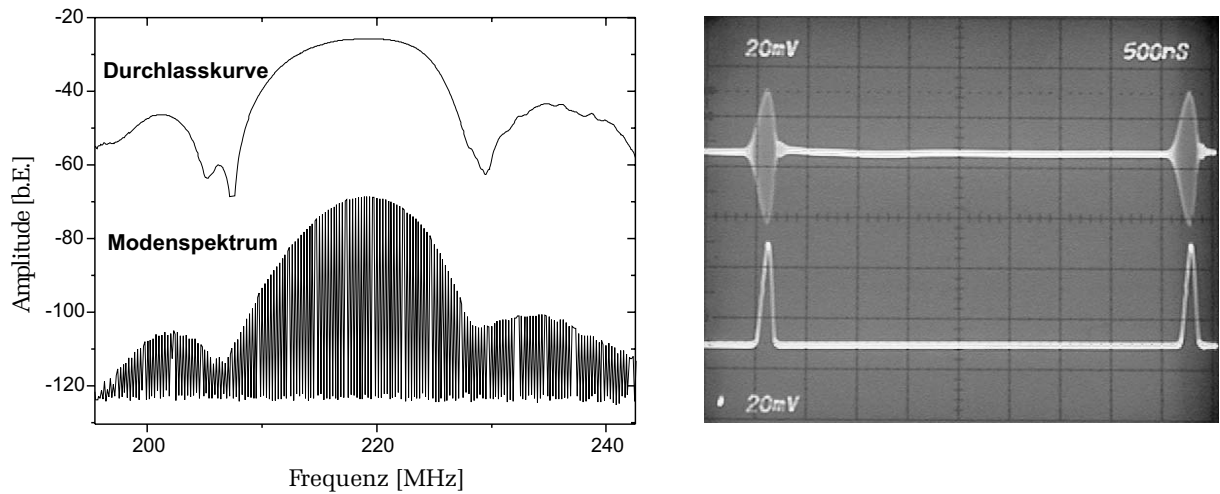


Abbildung 5.15: **Links:** Im Bild oben ist die Durchlaßkurve des OFW-Bauteils dargestellt. Unten das Modenspektrum im modengekoppelten Betrieb. Schön zu erkennen ist die Modulation der einzelnen Moden durch die Durchlaßkurve des OFW-Bauteils. **Rechts:** Darstellung im Zeitbereich. Die obere Kurve zeigt die aus der Modenkopplung resultierenden Pulse. Der Pulsabstand entspricht der Verzögerungszeit des OFW-Bauteils von $4,2 \mu\text{s}$. (Skalierung: 500ns/div). Unten ist zusätzlich noch das gleichgerichtete Signal der Pulse dargestellt.

Abbildung 5.16 links zeigt ein typisches Spektrum eines induktiv gekoppelten „Eintor“-Bauteils. Aufgrund diverser Störeffekte, wie Reflexionen und elektrischem Übersprechen, treten Interferenzen auf, die dazu führen, dass die Durchlaßkurve des Bauteils mit Störsignalen überlagert ist. Da diese aber zeitlich voneinander trennbar sind, können die Störungen durch eine Filterung weitgehend eliminiert werden. Dazu transformiert der Netzwerkanalysator das gemessene Spektrum mit Hilfe eines FFT-Algorithmus⁸ in den Zeitbereich (Abbildung 5.16 rechts).

Das starke Signal bei sehr kurzen Zeiten ist auf Übersprechen bzw. auf Reflexionen an elektrischen Impedanzsprüngen zurückzuführen. Danach folgt bei $2,7 \mu\text{s}$ das durch die Laufstrecke verzögerte Signal des OFW-Bauteils. Da dieses das eigentliche Meßsignal darstellt, kann dieses durch Setzen eines Zeitfensters von den Störsignalen isoliert werden. Das so modifizierte Zeitspektrum wird anschließend wieder zurück in den Frequenzbereich transformiert und man erhält ein Amplituden- und Phasensignal, das allein vom OFW-Bauteil stammt (Abbildung 5.17).

Während des Meßvorgangs wird ein Marker auf die Durchlaßkurve des OFW-Bauteils gesetzt und kontinuierlich die Amplitude und die Phase an der Markerposition ausgelesen. Die Messungen finden also bei konstanter Frequenz statt. Für die relative Schallgeschwindigkeitsänderung folgt daher mit Hilfe von Gleichung (5.4):

$$\frac{\Delta v}{v} = -\frac{\Delta \phi}{\phi}, \quad (5.17)$$

wobei die Gesamtphase durch $\phi = \omega \tau$ gegeben ist und die Phasenänderung $\Delta \phi$ mit Hilfe des Netzwerkanalysators gemessen werden kann. Es muß noch angemerkt werden, daß der

⁸FFT: Fast Fourier Transformation

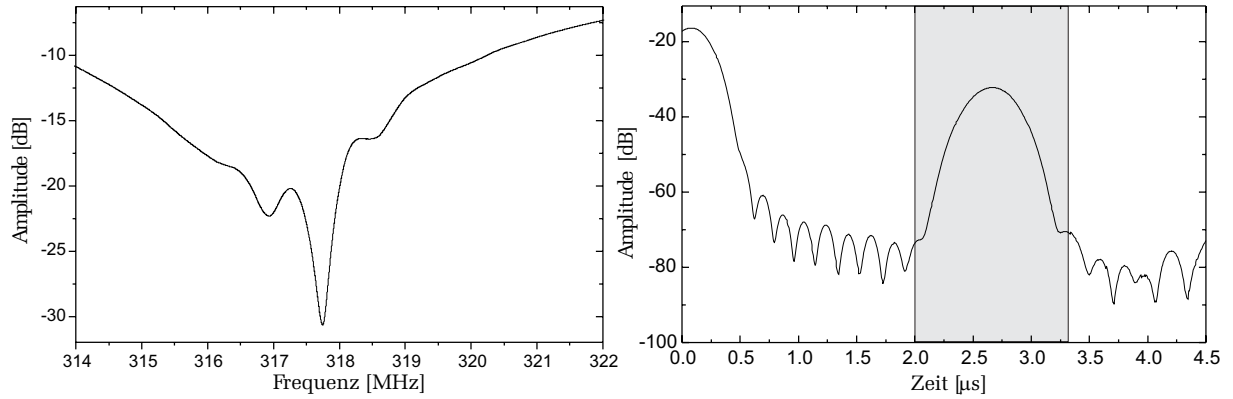


Abbildung 5.16: **Links:** Amplitudenspektrum eines „Eintor“ OFW-Bauteils. Elektrisches Übersprechen und Reflexionen führen dazu, daß dem Spektrum unerwünschte Störsignale überlagert sind. **Rechts:** Durch Ausfiltern des eigentlichen Ultraschallsignals im Zeitbereich (grauer Bereich), können die Störungen weitgehend eliminiert werden.

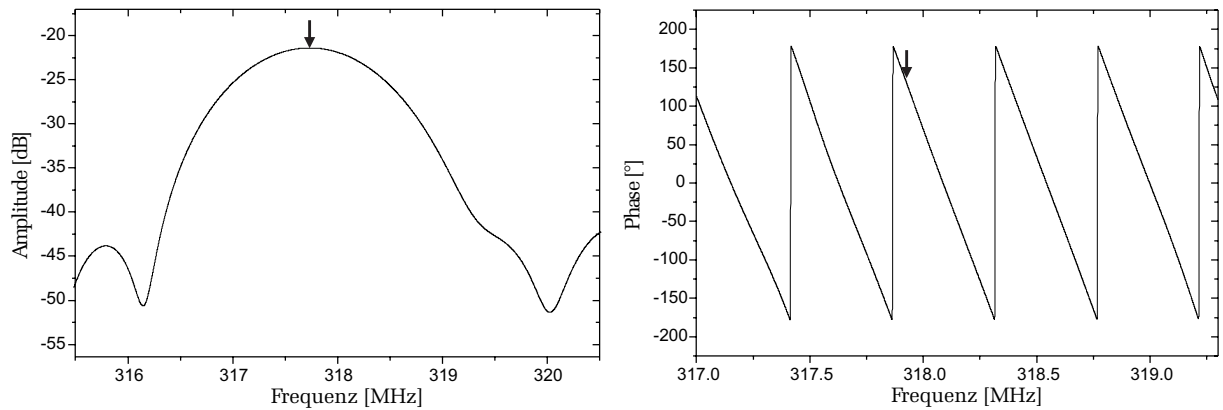


Abbildung 5.17: **Links:** Amplitudenspektrum eines „Eintor“ OFW-Bauteils mit Filterung im Zeitbereich. **Rechts:** Dazugehöriges Phasenspektrum. Während einer Messung werden Amplitude und Phase bei konstanter Frequenz an der Markerposition ausgelesen.

von uns verwendete Netzwerkanalysator (Hewlett Packard HP 8752) die Phase negiert mißt und diese im Gradmaß angibt. Beschreibt Λ die Länge der Laufstrecke in Einheiten der Wellenlänge ($l = \Lambda\lambda$), so kann schließlich folgende Umrechnungsvorschrift zwischen der gemessenen Phase $\Delta\phi$ und der relativen Geschwindigkeitsänderung angegeben werden:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta\phi}{360\Lambda}. \quad (5.18)$$

Auch die vom Netzwerkanalysator gemessene Dämpfungsänderung⁹ ΔD kann leicht in die normierte Dämpfungskonstante $\Delta\alpha/k_0$ umgerechnet werden. Aus

$$\Delta D = -20 \log \left[\exp(-\alpha\Lambda\lambda) \right] \quad (5.19)$$

⁹Strenggenommen wird nicht die Dämpfung, sondern die relative Leistung gemessen. Dies führt zu einem zusätzlichen Minuszeichen in Gleichung (5.19).

folgt unmittelbar

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0} = \frac{\ln 10}{40\pi} \frac{\Delta D}{\Lambda} \approx \frac{1}{54,6} \frac{\Delta D}{\Lambda}. \quad (5.20)$$

Kapitel 6

Experimenteller Aufbau

6.1 Herstellung der Testgase

Die Herstellung von Lösungsmittel-Testgasen erfolgt nach der Sättigungsmethode. Dieses Verfahren basiert darauf, dass der Dampfdruck eines reinen Stoffes, welcher sich im Gleichgewicht mit seiner kondensierten Phase befindet, nur von der Temperatur abhängt [50]. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

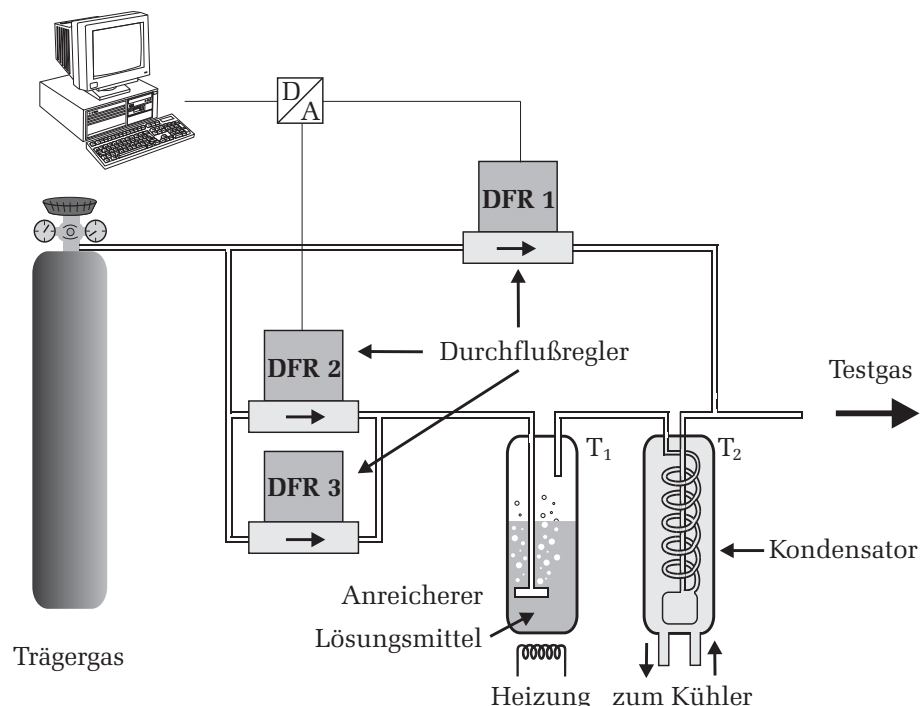


Abbildung 6.1: Testgasgenerierung nach der Sättigungsmethode. Eine detaillierte Beschreibung findet sich im Text.

Als Trärgas wird entweder synthetische Luft oder Stickstoff (Fa. Messer Griesheim) verwendet. Mit Hilfe von Massendurchflußreglern (Typ FC-260, Fa. Tylan General GmbH, Eching) wird ein einstellbarer Volumenstrom des Trärgases durch einen Anreicherer

geleitet. Dieser stellt im wesentlichen eine heizbare Gaswaschflasche dar. Eine Glasfritte im Anreicherer sorgt dafür, daß das Trägergas fein verteilt durch das Lösungsmittel perlt. Die gesamte Einheit befindet sich in einem geheizten Wasserbad, dessen Temperatur, abhängig vom Lösungsmittel, $T_1 \approx 30^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ beträgt. Durch das Heizen wird sichergestellt, daß das Trägergas ausreichend mit dem Lösungsmittel angereichert wird. Anschließend gelangt das Gasgemisch zum Kühler (Kondensator), in der es auf eine definierte Temperatur T_2 abgekühlt wird, die unterhalb des Taupunkts des verwendeten Lösungsmittels liegen muß. Um die Temperaturstabilität im Kondensator zu erhöhen, wurde die gesamte Kühleinheit gut isoliert in einem Dewar untergebracht. Dieser wird durch ein Kühlmittelbad und mit Hilfe eines externen Kälte-Umwälzthermostats (Typ F10-MH, Fa. Julabo Labortechnik) auf die vorgegebene Temperatur T_2 eingestellt.

Im Kühler kondensiert ein Teil des zuvor angereicherten Gasgemischs aus, so daß sich hier das Lösungsmittel im Gleichgewicht mit seiner flüssigen und gasförmigen Phase befindet. Der Dampfdruck p_D des Lösungsmittels hängt dann nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung nur von der Temperatur T_2 ab:

$$\left. \frac{dp_D}{dT} \right|_{T_2} = \frac{1}{T_2} \frac{\Gamma}{V_D - V_K}, \quad (6.1)$$

wobei Γ die molare Verdampfungswärme und V_D und V_K das Molvolumen des Dampfes und des Kondensats bei der Temperatur T darstellen. Kennt man zudem noch den Gesamtdruck p im Kondensator, so kann der Volumenanteil ψ des Lösungsmittels im Trägergas berechnet werden:

$$\psi = \frac{p_D(T_2)}{p}. \quad (6.2)$$

Die so hergestellte Grundkonzentration wird anschließend durch zusätzliches Verdünnen, mit Hilfe eines weiteren Durchflußreglers, auf die gewünschte Lösungsmittelkonzentration eingestellt.

Der Dampfdruck des Lösungsmittels bei der Temperatur T_2 wurde aus Gleichung (6.1) unter Berücksichtigung zusätzlicher Annahmen berechnet: Geht man von einem idealen Gas¹ aus und nimmt zusätzlich an, daß die Verdampfungswärme in einem kleinen Temperaturbereich annähernd temperaturunabhängig ist, so kann der Dampfdruck durch die sogenannte Antoine-Gleichung² beschrieben werden:

$$\ln p_D = A - \frac{B}{T - C}, \quad (6.3)$$

wobei A , B und C Materialkonstanten des entsprechenden Lösungsmittels darstellen. Eine Übersicht dieser Werte findet sich in [50], [53], bzw. weitere Daten zum Dampfdruck von Lösungsmitteln in [51] und [52].

Um die Konzentration zu berechnen, benötigt man nach Gleichung (6.2) noch den Gesamtdruck p im Kondensator. Dieser wurde aber nicht explizit gemessen, sondern durch

¹Dies ist natürlich besonders für gesättigte Gase eine äußerst kritische Näherung, die nur in einem bestimmten Druck- und Temperaturbereich angewendet werden kann.

²Strenggenommen folgt aus den angenommenen Bedingungen nicht die Antoine-Gleichung, sondern die sogenannte August-Gleichung. Die Antoine-Gleichung basiert auf numerischen Berechnungen und besitzt zusätzlich den Fitparameter „C“, der bei der August-Gleichung nicht vorhanden ist.

den Atmosphärendruck (≈ 1013 mbar) angenähert. Bei den typisch auftretende Volumenströmen von nur 0,2 l/min ist dies durchaus gerechtfertigt.

Werden alle Größen wie Temperatur, Volumenstrom und Druck genau eingestellt und konstant gehalten, so sollten sich mit dieser Methode nach [50] Grundkonzentrationen mit einem Fehler kleiner als 1% herstellen lassen. Diese Genauigkeit konnte mit der aufgebauten Anlage nicht erreicht werden. Eine Fehlerbetrachtung von Gleichung (6.2) liefert:

$$\frac{\Delta\psi}{\psi} = \left| \left(\frac{\Delta p_D}{p_D} \right)_{T_2} \right| + \left| \left(\frac{\Delta p}{p} \right) \right| + \left| \left[\frac{T_2}{p} \left(\frac{dp_D}{dT} \right)_{T_2} - 1 \right] \left(\frac{\Delta T}{T} \right)_{T_2} \right|. \quad (6.4)$$

Damit ergibt sich z.B. für Toluol bei einer Temperatur von $T_2=15^\circ\text{C}$ ein relativer Fehler von ungefähr 6% ($\Delta T = 0.1$ K, $\Delta p = 50$ mbar), wobei hier der Fehler der Dampfdruckkurve $\Delta p_D/p_D$ noch nicht berücksichtigt wurde.

Eine weitere Fehlerquelle stellen die Massendurchflußregler dar. Diese neigen unter bestimmten Umständen zu Regelschwingungen, die zu einer periodischen Änderung der Grundkonzentration führen. Dies tritt vor allem dann auf, wenn die Volumenströme sehr klein sind und der Regler so im untersten Regelbereich arbeitet. Hinzu kommt, daß die Durchflußregler konstruktionsbedingt den Volumenstrom nicht vollständig abschalten können, so daß auch bei Sollwerten von „Null“ Schwankungen im Durchfluß auftreten (Abbildung 6.2). Durch die Verwendung von zusätzlichen Ventilen, die den Durchfluß vollständig abschalten, konnte das Problem beseitigt werden. Allerdings führt der abrupte Druckanstieg beim Einschalten zu Überschwängern und längeren Einschwingzeiten des Durchflusses. Es ist also abzuwägen welche Restriktionen in Kauf genommen werden sollen.

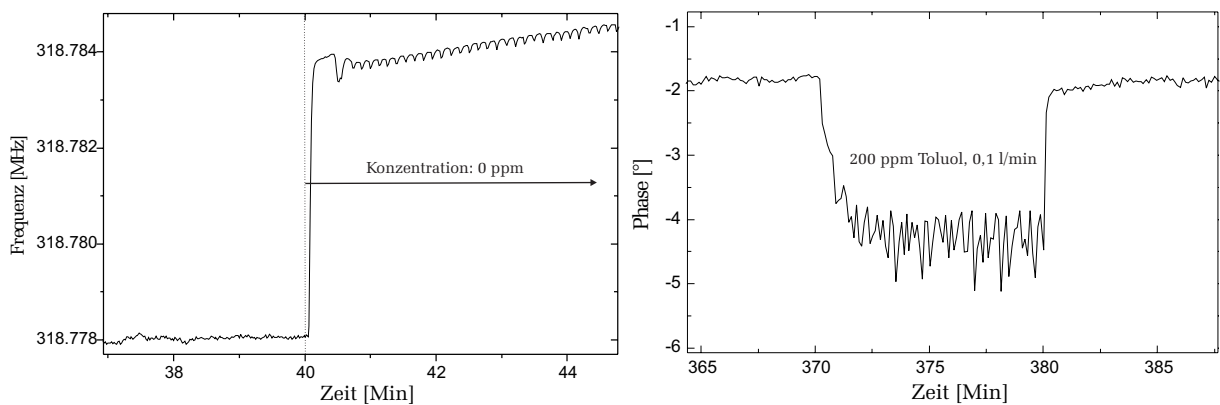


Abbildung 6.2: **Links:** Sensorreaktion auf einen Konzentrationssprung. Bei einer Zeit von 40 Minuten wurde die Testgaskonzentration auf 0 ppm eingestellt. Die schlecht schließenden Durchflußregler können diesen Wert aber nicht halten, wodurch die periodischen Schwankungen in der Nulllinie zu erklären sind. **Rechts:** Blasenbildung führt bei kleinen Konzentrationen und gleichzeitig kleinen Durchflußmengen zu starken Fluktuationen der Testgaskonzentration.

Sollen sehr kleine Konzentrationen bei einem zugleich kleinen Gesamtfluß hergestellt werden, so tritt ein weiteres Problem auf. Strömt das Trägergas durch die Glasfritte im Anreicherer, so entstehen Blasen auf der Oberfläche des Lösungsmittelspiegels. Das Aufplatzen der Blasen führt zu Fluktuationen des angereicherten Volumenstroms und somit

zu Schwankungen der Konzentration des Testgases. Bei großen Durchflüssen ist dies unproblematisch, da das Aufplatzen der Blasen sich zeitlich ausmittelt, bei kleinen Durchflüssen stellt dies aber eine erhebliche Fehlerquelle dar (Abbildung 6.2). Das Problem läßt sich umgehen, wenn auf die Fritte im Anreicherer verzichtet wird und so der Gasstrom nicht direkt durch das Lösungsmittelbad geleitet wird. Um dennoch eine ausreichende Sättigung des Trägergases zu erreichen, muß dann aber das Lösungsmittel entsprechend geheizt werden.

Auch die Ansteuerung der Durchflußregler ist mit Fehlern behaftet. Der Meßrechner berechnet aus zuvor festgelegten Daten (Zeitdauer, Gesamtdurchfluß, Konzentration) ein Steuersignal und gibt dieses mit Hilfe einer internen Digital/Analog-Wandlerkarte an die Durchflußregler³ weiter. Die Auflösung dieser Karte beträgt effektiv nur 9 Bit (10 Bit im bipolaren Betrieb). Wird im Laufe eines Experiments die Testgaskonzentration in kleinen Stufen geändert, so können, bedingt durch die geringe Auflösung der Wandlerkarte und bei Verwendung von Durchflußreglern mit schlecht angepaßten Durchflußraten, Digitalisierungsfehler auftreten. Dies ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

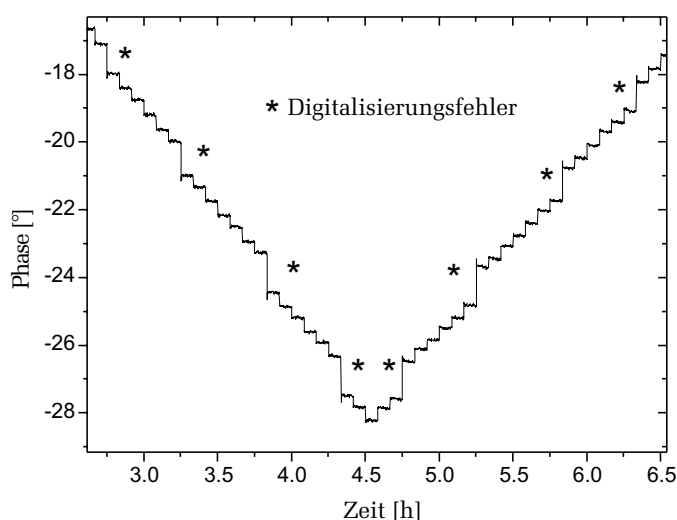


Abbildung 6.3: Auswirkungen von Digitalisierungsfehlern auf das Sensorsignal bei kleinen Konzentrationsänderungen. Die Konzentrationsänderung sollte bei allen Stufen gleich groß sein. Da aber die Volumenströme der einzelnen Regler so berechnet werden, daß der vorgegebene Gesamtdurchfluß, unabhängig von der Testgaskonzentration, stets konstant bleiben soll, können bei Reglern die in einem zu großen dynamischen Bereich arbeiten und bei kleinen Konzentrationsänderungen Digitalisierungsfehler auftreten.

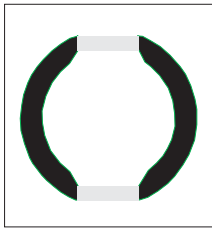
Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, daß die Anlage zudem noch eine gewisse „Totzeit“ besitzt. Damit ist gemeint, daß eine vorgegebene Konzentrationsänderung aufgrund der endlichen Durchlaufzeit des Trägergases durch die Apparatur nicht instantan eingestellt werden kann, sondern mit einer gewissen Verzögerungszeit erfolgt.

6.2 Bauteildesigns

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von neuen Bauteilen entwickelt. Eine Übersicht der wichtigsten Sensoren ist in Abbildung 6.4 zusammengefaßt. Der Name des jeweiligen Bauteils ist bereits mit den wesentlichen Daten codiert. Der erste Buchstabe steht für die Ankopplungsmethode (i: induktiv, b: Bonddrähte), der Zweite kennzeichnet das Substratmaterial (q: STX-Quarz, n: YZ-LiNbO₃). Die nächsten beiden Zahlen beschreiben die

³Die verwendeten Durchflußregler werden durch eine Analogspannung im Bereich von 0 V bis 5 V angesteuert.

Gesamtzahl der IDT-Finger sowie die Länge der Laufstrecke in Einheiten der Wellenlänge. Weitere Angaben zum Bauteil befinden sich rechts neben der jeweiligen Abbildung. Die Größen a und b kennzeichnen Breite und Höhe des Bauteils, p und d die Fingerbreite und den Fingerabstand und w den Fingerüberlapp. Alle Bauteile wurden in einem optischen

iq-395-220-1100**Grunddaten**

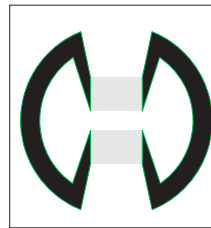
Substrat: STX-Quarz
Frequenz: 395 Mhz
Wellenlänge: 8 μm
220 Finger (Einfachanordnung)

Geometrie

$a = 10 \text{ mm}$
 $b = 10 \text{ mm}$
 $w = 3 \text{ mm}$
 $p = 2 \text{ }\mu\text{m}$
 $d = 4 \text{ }\mu\text{m}$

Anwendung

Phasen- und Dämpfungsmessungen, Eintor-Oszillator

iq-318-440-275**Grunddaten**

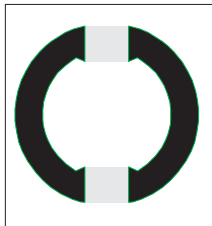
Substrat: STX-Quarz
Frequenz: 318 Mhz (3.Harm.)
Wellenlänge: 10 μm
440 Finger in 5/6 Anordnung

Geometrie

$a = 10 \text{ mm}$
 $b = 10 \text{ mm}$
 $w = 2,5 \text{ mm}$
 $p = 2 \text{ }\mu\text{m}$
 $d = 4 \text{ }\mu\text{m}$

Anwendung

Phasen- und Dämpfungsmessungen, Eintor-Oszillator bei der Verwendung von dicken, stark dämpfenden Polymerfilmen

iq-318-440-870, iq-318-440-700**Grunddaten**

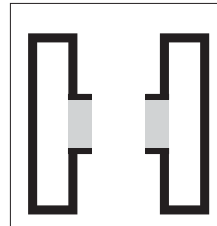
Substrat: STX-Quarz
Frequenz: 318 Mhz (3.Harm.)
Wellenlänge: 10 μm
440 Finger in 5/6 Anordnung

Geometrie

$a = 11 \text{ mm}$
 $b = 11 \text{ mm}$
 $w = 2,5 \text{ mm}$
 $p = 2 \text{ }\mu\text{m}$
 $d = 4 \text{ }\mu\text{m}$

Anwendung

Phasen- und Dämpfungsmessungen, Eintor-Oszillator

iq-318-320-430**Grunddaten**

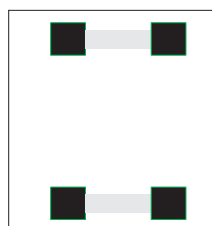
Substrat: STX-Quarz
Frequenz: 318 Mhz (3.Harm.)
Wellenlänge: 10 μm
320 Finger in 5/6 Anordnung

Geometrie

$a = 10 \text{ mm}$
 $b = 10 \text{ mm}$
 $w = 2,5 \text{ mm}$
 $p = 2 \text{ }\mu\text{m}$
 $d = 4 \text{ }\mu\text{m}$

Anwendung

Zweitor-Oszillator

bn-109-44-312**Grunddaten**

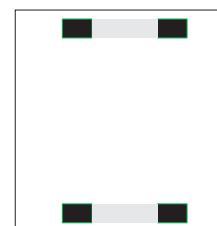
Substrat: YZ-LiNbO₃
Frequenz: 109 Mhz (Grundmode)
Wellenlänge: 32 μm (Grundmode)
44 Finger (Vierfachanordnung)

Geometrie

$a = 4 \text{ mm}$
 $b = 12 \text{ mm}$
 $w = 2 \text{ mm}$
 $p = 2 \text{ }\mu\text{m}$
 $d = 4 \text{ }\mu\text{m}$

Anwendung

Multimodenbauteil, Phasen- und Dämpfungsmessungen

bn-218-40-938, bn-218-60-938, bn-218-80-938**Grunddaten**

Substrat: YZ-LiNbO₃
Frequenz: 218 MHz
Wellenlänge: 16 μm
40, 60, 80 Finger (Einfachanordnung)

Geometrie

$a = 4,2 \text{ mm}$
 $b = 15 \text{ mm}$
 $w = 2 \text{ mm}$
 $p = 4 \text{ }\mu\text{m}$
 $d = 8 \text{ }\mu\text{m}$

Anwendung

Modengekoppelter Oszillator, Phasen- und Dämpfungsmessungen, Zweitor-Oszillator

Abbildung 6.4: Technische Daten der entwickelten OFW-Bauteile. Die grauen Bereiche in den Abbildungen zeigen die Position der IDTs an. Schwarze Flächen kennzeichnen die metallisierten Bereiche (Bondflächen, Koppelspulen).

Lithographieverfahren im institutseigenem Reinraum hergestellt. Auf eine Beschreibung dieses Verfahrens soll hier verzichtet werden. Detaillierte Informationen finden sich in [63].

6.3 Beschichtung der Sensoren

Zur Beschichtung eines OFW-Bauteils mit einem Polymerfilm bieten sich generell mehrere unterschiedliche Verfahren an. Bei den einfachsten Methoden wird der Film aus einer Polymerlösung auf das Bauteil aufgebracht. Bei der Tropfentechnik wird das in einem Lösungsmittel gelöste Polymer auf den Sensor aufgeträufelt. Nach dem Verdunsten bleibt die Substanz dann auf der Oberfläche zurück. Diese Methode besticht vor allem durch den sehr geringen apparativen Aufwand. Desweiteren ist das Bauteil bei dieser Technik keiner mechanischen Beanspruchung ausgesetzt, so daß auch empfindliche, gebondete Bauteile ohne Zerstörung der elektrischen Kontaktierungen, beschichtet werden können. Allerdings ist die mit dieser Methode erreichbare Qualität der Schicht nicht zufriedenstellend. In Abbildung 6.5 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines tropfenbeschichteten Bauteils abgebildet. Bei dem Polymer handelt es sich um Polyisobutylen gelöst in Cyclohexan. Ausgehend vom Rand des Tropfens weist der Film mehrere konzentrisch, angeordnete Wülste und Stufen auf und ist im Inneren mit tiefen Furchen durchzogen.

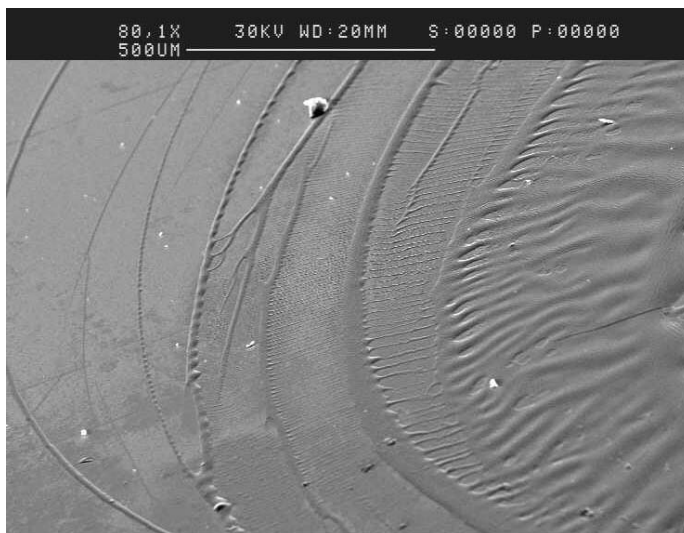


Abbildung 6.5: *Rasterelektronenmikroskop Aufnahme des Randbereichs eines tropfenbeschichteten Sensors. Die Größenskala (500 μm) kann dem waagrechten Balken in der Legende entnommen werden.*

Eine andere Technik ist die sogenannte Sprühbeschichtung. Hierbei wird die gelöste Polymerlösung mit hohem Druck durch eine Düse gepreßt, wodurch sich kleine Tröpfchen, fein verteilt, auf die Sensoroberfläche niederschlagen. Die Topographie des Films hängt dabei besonders von der Konzentration der Polymerlösung und vom Durchmesser der Düse ab. Trotz eines relativ kleinen Düsendurchmessers von 200 μm und einer gering gewählten Konzentration des gelösten Polymers, war auch bei dieser Technik die Qualität der Schicht nicht befriedigend. In Abbildung 6.6 ist ein Ausschnitt eines sprühbeschichteten Sensors dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die verdunsteten „Polymertröpfchen“, die zu einer relativ rauen Oberfläche des Sensors führen. Der Durchmesser der Strukturen beträgt grob abgeschätzt ungefähr 1 μm bis 50 μm , ist also vergleichbar mit der Rayleighwellenlänge. Daher stellen besonders solche Inhomogenitäten Streuzentren für die akustische Welle dar, die zu einer Verschlechterung der Einfügungsdämpfung und damit zu einem erhöhten Sensorrauschen führen.

Die besten Ergebnisse in Bezug auf die Oberflächenrauheit der Beschichtung, wurden mit der sogenannten Schleudertechnik (Spin-Coating-Verfahren) erzielt. Dieses Verfahren wird

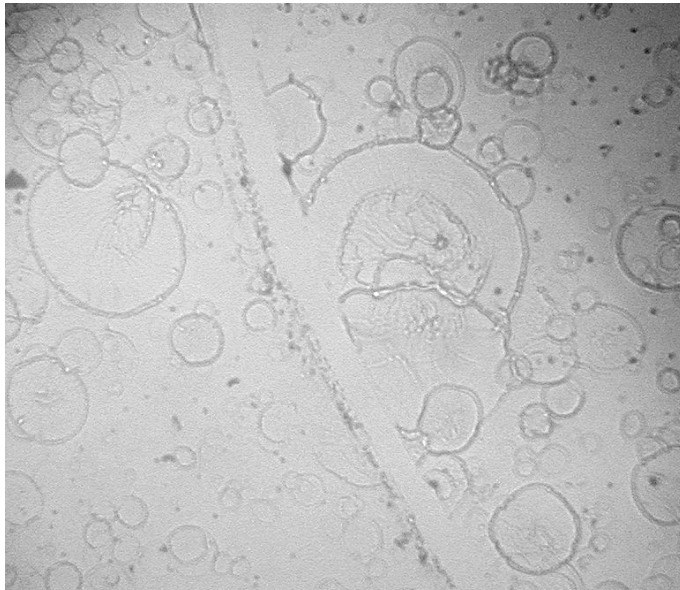


Abbildung 6.6: *Lichtmikroskopische Aufnahme eines sprühbeschichteten Sensors. Bei dem Polymer handelt es sich um Polyepichlorhydrin (100 mg PECH gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran). Der Kratzer soll den Film vom Substrat hervorheben.*

auch im institutseigenem Reinraum zur Beschichtung der Substrate für die Photolithographie verwendet. Bei dieser Technik wird das zu beschichtende Bauteil auf einem drehbaren Teller fixiert. Danach wird eine gewisse Menge der Polymerlösung auf die Oberfläche aufgetragen und der Teller in Rotation versetzt. Die Rotation verteilt die Polymerlösung gleichmäßig über die gesamte Oberfläche. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man so sehr homogene Beschichtungen. Lediglich an den Kanten des Bauteils bilden sich größere Erhebungen. Da diese Bereiche aber außerhalb der Laufstrecke liegen, ist dies für Sensorikanwendungen unerheblich. Voraussetzung für eine optimale Filmqualität ist ein geeignet gewähltes Lösungsmittel. So wirken sich Lösungsmittel mit einem zu geringen Dampfdruck negativ auf die Filmqualität aus. Ein Beispiel für einen Polyepichlorhydrin-Film ist in Bild 6.7 zu sehen. Bei der hier eigestellten 200-fachen Vergrößerung des Mikroskops sind keinerlei Oberflächenrauhheiten zu erkennen.

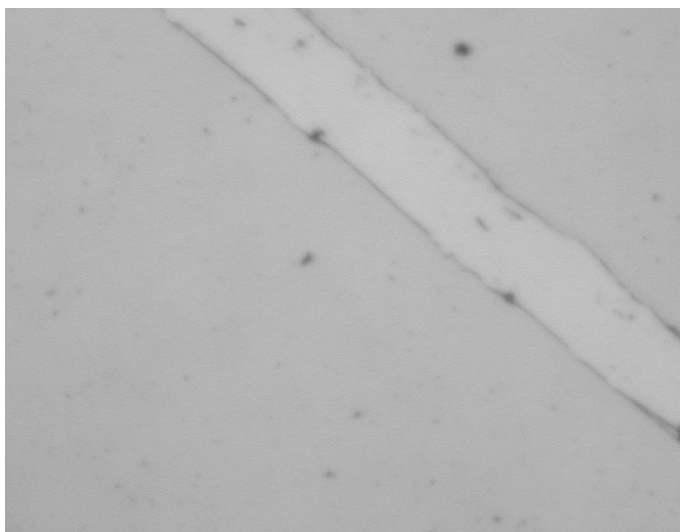


Abbildung 6.7: *Lichtmikroskopische Aufnahme eines im Spin-Coating Verfahren präparierten Polyepichlorhydrin-Film (2000 Umdrehungen pro Minute, Konzentration: 400 mg PECH gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran). Im Bereich des Kratzers kann man das darunterliegende Substrat erkennen.*

Neben den hervorragenden Schichtqualitäten, ist die Schleudertechnik auch besonders gut

für die in unserer Arbeitsgruppe verwendeten induktiv gekoppelten Bauteile geeignet. Da solche Sensoren weder einen Sockel noch störende Bonddrähte besitzen, kann die gesamte Oberfläche, einschließlich der IDTs, mit sehr geringem Aufwand beschichtet werden.

6.4 Bestimmung der Schichtdicke

Die sich nach dem Aufschleudern einstellende Schichtdicke h des Films hängt vor allem von zwei Parametern ab. Für eine Newtonsche Flüssigkeit gilt nach [64] folgende Näherung:

$$h \propto \frac{c^2}{\sqrt{\omega}}, \quad (6.5)$$

wobei c die Konzentration der Polymerlösung beschreibt und ω für die Umdrehungsgeschwindigkeit steht. Um den Einfluß dieser Größen auf die Schichtdicke zu untersuchen, wurde ein Quarzsubstrat nacheinander mit drei verschiedenen Konzentrationen (Polyisobutylen gelöst in Chloroform) bei Drehzahlen im Bereich von 1000 min^{-1} bis 8000 min^{-1} beschichtet. Die resultierende Schichtdicke wurde mit einem mechanisch-optischen Profilometer (Fa. Taylor-Hobson, Typ: Talysurf 10) gemessen (Abbildung 6.8).

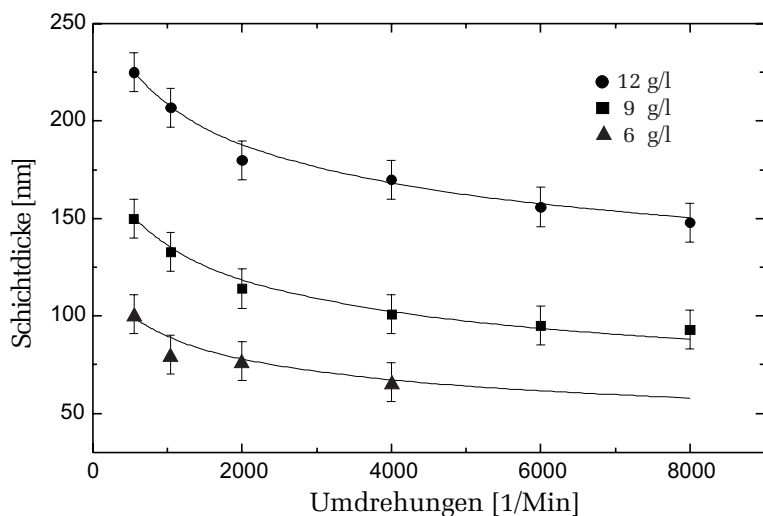


Abbildung 6.8: Gemessene Schichtdicke eines Polyisobutylen-Films als Funktion der Umdrehungszahl und bei unterschiedlichen Konzentrationen der Polymerlösung. Die angegebene Konzentration beschreibt den Gewichtsanteil von Polyisobutylen in Chloroform.

Die Meßwerte konnten allerdings nicht, wie in Gleichung (6.5) behauptet, durch einen inversen Wurzelterm angenähert werden. Die angefitzten Kurven deuten vielmehr auf eine Abhängigkeit der Form $\omega^{-1/5}$ hin⁴. Der überproportionale Anstieg der Schichtdicke bei zunehmender Konzentration, könnte aber eventuell durch die in (6.5) vorhergesagte quadratische Abhängigkeit beschrieben werden. Um genauere Aussagen machen zu können, müßten allerdings noch weitere Konzentrationen untersucht werden. Die eingezeichneten Fehlerbalken von $\pm 10 \text{ nm}$ entsprechen der Ablesegenauigkeit des Schichtdickenmeßgerätes.

⁴Genauere Modelle berücksichtigen zusätzlich noch die Viskositätsänderung der Polymerlösung aufgrund der Verdunstung des Lösungsmittels während des Aufschleuderns. Auf eine detaillierte Beschreibung soll hier aber verzichtet werden.

Da die hier beschriebene Schichtdickenvermessung mit dem Profilometer eine Stufe in der Schicht voraussetzt, ist dieses Meßverfahren für beschichtete OFW-Sensoren eher ungeeignet. Allerdings kann die Schichtdicke auch direkt aus der Frequenzverschiebung des Sensorsignals berechnet werden. Eine solche Messung ist in Bild 6.9 zu sehen. Dargestellt

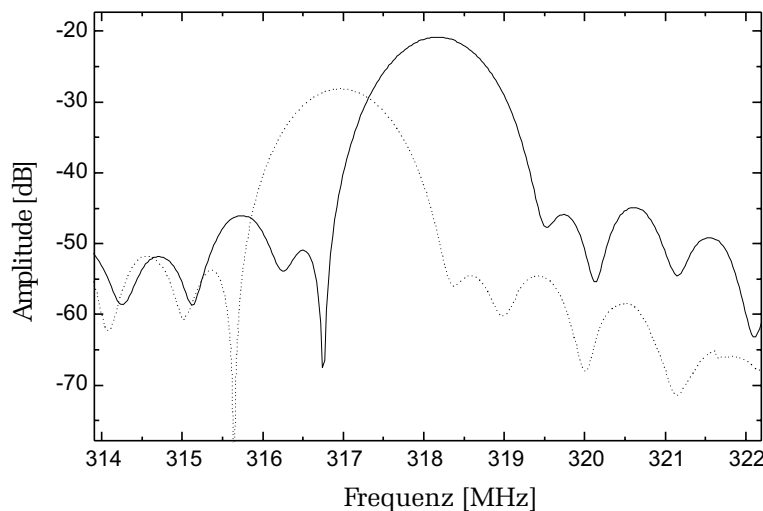


Abbildung 6.9: Verschiebung der Durchlaßkurve eines OFW-Bauteils (iq-318-440-870) durch einen Polymerfilm (gepunktete Linie). Aus der Differenzfrequenz kann die Schichtdicke bestimmt werden. Ferner kann auch direkt die Dämpfung der Schicht abgelesen werden.

ist die Durchlaßkurve eines OFW-Bauteils vor und nach der Beschichtung mit einem Polyisobutylen-Film (2000 min^{-1} , Konzentration: 9 g/l). Durch die Schicht verschiebt sich das zentrale Maximum um 1,2 MHz. Vernachlässigt man elastische Effekte so entspricht dies gemäß Gleichung (4.34) einer Schichtdicke von 100 nm. Dieser Wert stimmt auch ungefähr mit der in Abbildung 6.8 dargestellten Schichtdicke überein. Aus der Fitkurve kann hier ein Wert von 114 nm abgelesen werden. Die Abweichung kann auf die Vernachlässigung des elastischen Anteils in Gleichung (4.34) zurückgeführt werden.

Für akustisch dünne Filme ist die Bestimmung der Schichtdicke aus der Frequenzverschiebung eine durchaus akzeptable Methode. Der Fehler wird dabei vor allem aus der Unbestimmtheit der elastischen Größen festgelegt. Dieser kann mit etwa 10% bis 15% abgeschätzt werden. Für akustisch dicke Filme ist diese Methode allerdings nicht anwendbar. Hier sollte auf profilometrische Eichmessungen an Testsubstraten zurückgegriffen werden.

6.5 Messkammer

Abbildung 6.10 zeigt eine Fotografie einer geöffneten Meßzelle für induktiv gekoppelte „Eintor“- Bauteile. Im Inneren der Kammer befindet sich die Primärspule. Diese wurde aus einer starren Koaxialleitung angefertigt, bei der der Innenleiter zu einem Kreis geformt- an den Außenleiter angelötet wurde. Um gegebenenfalls die Impedanz des Bauteils an die Impedanz der externen Meßelektronik anzupassen, wurde zusätzlich noch eine Impedanzanpassung integriert. Die Koppelspule ist in eine Bornitrid Platte eingelassen. Dieses Material besitzt als elektrischer Isolator, eine relativ gute thermische Leitfähigkeit, so daß dadurch eine gute thermische Ankopplung des OFW-Bauteils gewährleistet ist. Die gesamte Einheit befindet sich in einem passend gefrästen Kupferblock, der aus Gründen der Korrosionsbeständigkeit zusätzlich noch galvanisch vernickelt wurde.

Die Temperatur der Meßzelle wird mit Hilfe eines Peltier-Elements eingestellt. Ein entsprechend dimensionierter Kühlkörper sorgt dafür, dass die dabei auftretende Wärme möglichst gut abtransportiert wird. Die Steuerung des Peltier Elements erfolgt über eine externe Regelektronik (Modell Eurotherm 2416, Eurotherm GmbH Limburg), die die Temperatur der Meßzelle bei 25°C mit einer Genauigkeit von $0,01^{\circ}\text{C}$ einregelt. Da dieses Gerät bipolar arbeitet, kann die Meßzelle sowohl geheizt als auch gekühlt werden. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe eines Pt100-Dünnschichtthermometers, das in die Bornitrid Platte implementiert wurde.

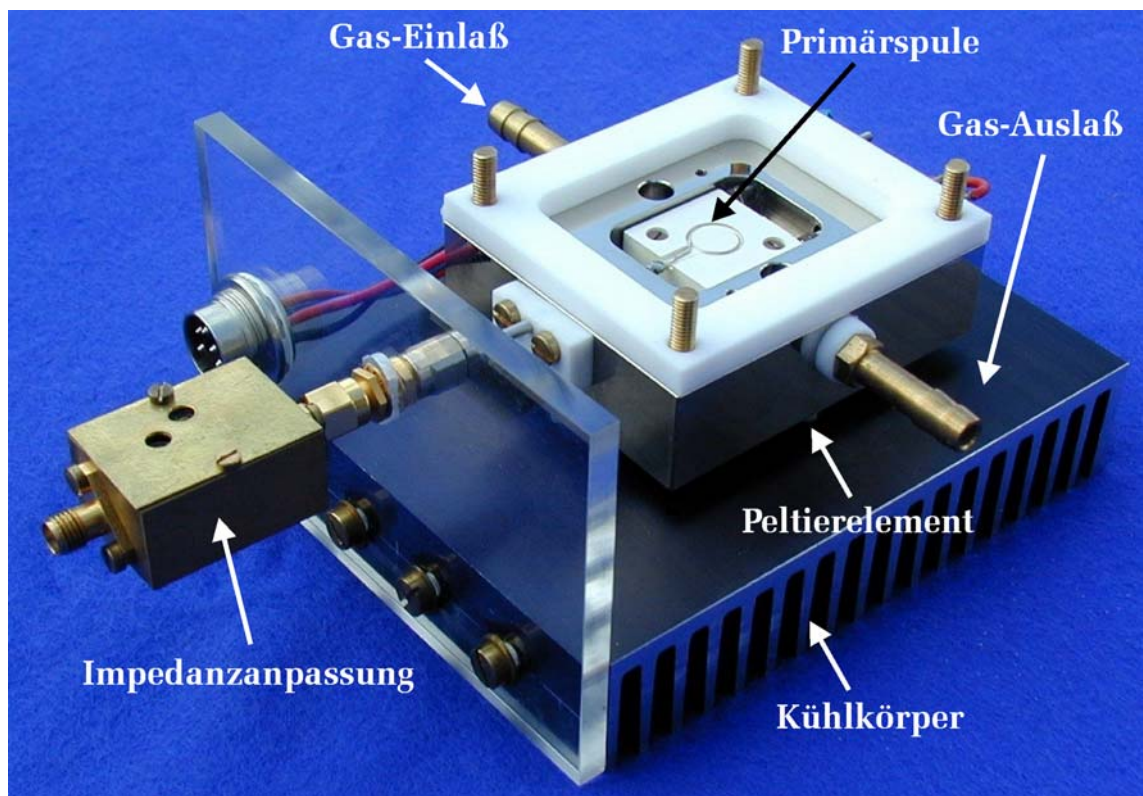


Abbildung 6.10: *Fotographie der Meßzelle für induktiv gekoppelte „Eintor“- Bauteile. Eine genaue Beschreibung befindet sich im Text.*

Für Messungen mit induktiv gekoppelten „Zweiter“- Bauteilen wurde eine zusätzliche Meßzelle angefertigt. Diese entspricht im wesentlichen den Ausführungen der zuvor beschriebenen Meßkammer. Auch bei diesem Aufbau erfolgt die Temperaturregelung mit Hilfe eines Peltier Elements. Allerdings wurde aus Gründen der Miniaturisierung der externe Eurothermregler, durch einen kompakten, analogen Hybridbaustein (Modell HTC-3000, Wavelength Electronics) ersetzt. Dadurch konnte zudem auch noch die erreichbare Genauigkeit auf $0,002^{\circ}\text{C}$ verbessert werden. Weiterhin wurde bei dieser Ausführung die induktive Ankopplung modifiziert. Die Koppelspule wurde durch die in Kapitel 5.2.2 vorgestellte Platine ersetzt. Da auf dieser auch die gesamte Oszillatorelektronik implementiert ist, wird durch die Temperierung auch das Rauschen der Elektronik minimiert.

Ein integrierter Frequenzzähler ist bei diesem Aufbau zur Zeit noch nicht implementiert. Zur Messung der Oszillationsfrequenz diente daher ein externer Frequenzzähler der Marke

Agilent (Typ 53131A⁵).

Die Software die die Steuerung des Experiments übernimmt, wurde in LabView entwickelt (Siehe Abbildung 6.11). Dazu werden vor der Versuchsdurchführung alle notwendigen Daten wie Gasfluß, Temperatur, Testgaskonzentration etc. in eine Textdatei eingetragen. Die Software liest diese Daten sequentiell aus und steuert entsprechend die Massendurchflußregler und die Temperaturregelung an. Die Kommunikation der Meßgeräte (Frequenzzähler, Netzwerkanalysator) erfolgt über den IEC-Bus. Über diese Schnittstelle werden zum einen die Geräte mit den vorher festgelegten Parametern initialisiert, als auch die Meßwerte ausgelesen. Zur weiteren Auswertung der Daten, werden diese in einer Datei gespeichert. Dieser Datei ist zusätzlich noch eine Protokoll-Datei angehängt, die Auskunft über alle relevanten Einstellungen gibt.

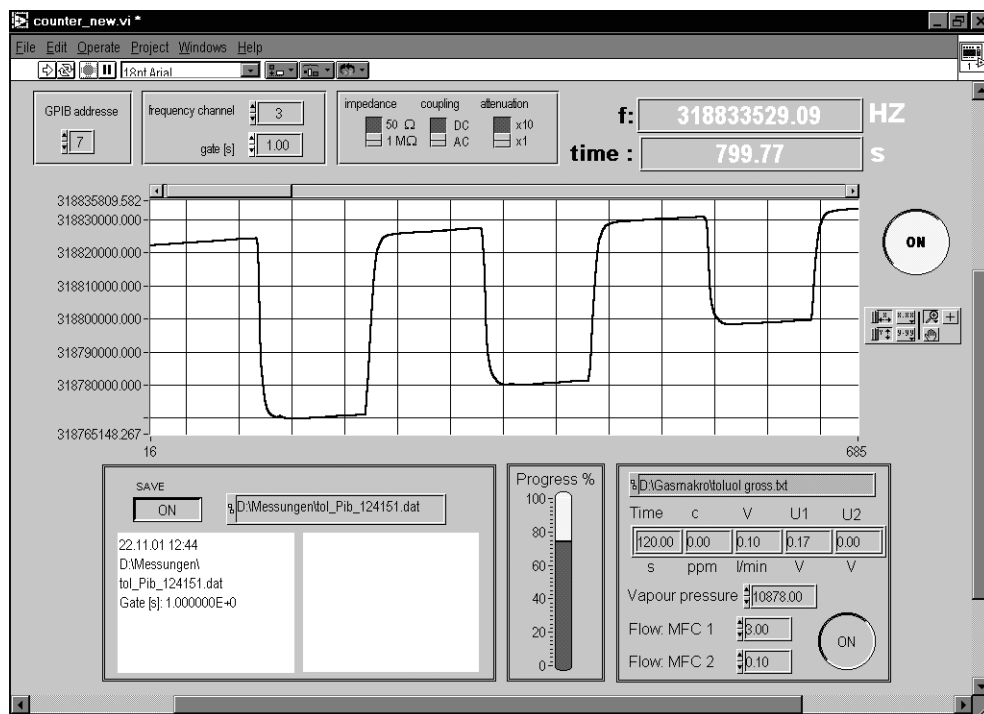


Abbildung 6.11: Bedienoberfläche des Labview-Programms zur Steuerung und Auslesung des Frequenzzählers. Links oben befinden sich diverse Schaltelemente für die Grundeinstellungen des Frequenzzählers. Im mittleren großen Fenster wird die gemessene Oszillatorfrequenz zeitlich dargestellt. Dem unteren rechten Kasten können Informationen zum aktuellen Konzentrationsschritt entnommen werden.

⁵Diese Modell ist zusätzlich noch mit einem sogenannten Quarzofen ausgestattet. Das heißt, dass die interne Quarzzeitbasis temperaturstabilisiert ist, wodurch die Genauigkeit gegenüber dem Standardmodell gesteigert wird.

Kapitel 7

Sensorik mit Polymerfilmen

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sensoren dienen zum Nachweis von organischen Lösungsmitteln in Umgebungsluft. Als Sensorfilm dient ein dünner Polymerfilm, in den Lösungsmittelmoleküle eindiffundieren können. Die daraus resultierende Massenänderung, und unter Umständen auch die Änderung der elastischen Eigenschaften der sensitiven Schicht, kann mit Hilfe eines OFW-Bauteils gemessen werden.

So denkbar einfach dieses Funktionsprinzip auch ist, für den zuverlässigen Praxisbetrieb müssen die Sensoren jedoch vielen Anforderungen genügen:

Sensitivität

Die Sensitivität ist eine der wichtigsten Größen, die bei der Entwicklung eines Sensors berücksichtigt werden muß. Für reversible Sensoren beschreibt diese, wie stark sich das Sensorsignal (Phase, Frequenz, Dämpfung) bei Zugabe einer gewissen Analytkonzentration ändert. Die Sensitivität wird durch mehrere Faktoren beeinflusst: Eine hohe Sensitivität setzt voraus, daß sich während der Sensorreaktion möglichst viele Gasmoleküle im Sensorfilm anlagern. Die Verteilung der Gasmoleküle auf die Gasphase und den Film wird durch den Verteilungskoeffizienten quantifiziert. Ein hoher Verteilungskoeffizient verheißt demnach auch eine hohe Sensitivität. Durch eine gezielte Auswahl des Filmmaterials kann der Verteilungskoeffizient in Bezug auf ein bestimmtes Lösungsmittel maximiert werden. Weiterhin weist der Verteilungskoeffizient auch eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Die Sensitivität wird daher auch durch die Betriebstemperatur des Sensors bestimmt.

Neben optimal gewählten Sensorfilmen, müssen natürlich auch die physikalischen Eigenschaften des Sensors optimiert werden. Nach (4.34) erwartet man, daß das Sensorsignal und damit auch die Sensitivität, linear von der Filmdicke und quadratisch von der Frequenz abhängt. Daraus darf aber nicht gefolgert werden, daß eine Maximierung dieser Größen die optimalen Sensor-Parameter mit sich bringt. Hohe Schichtdicken und Frequenzen führen zu einer Zunahme des Sensorrauschens und zum anderen auch zu einer erhöhten Temperaturabhängigkeit. Die physikalischen Parameter sind also dahingehend zu optimieren, daß die Auflösungsgrenze, also die kleinste nachweisbare Konzentration, möglichst niedrig wird.

Ansprechzeit

Eine weitere wichtige Größe ist die Ansprechzeit des Sensors. Wie groß diese sein muß, hängt stets von der Art der Anwendung ab. Dient der Sensor z.B. zur Überwachung von Gefahrenstoffen in der Atmosphäre, so sollte die Ansprechzeit natürlich so klein wie möglich sein. Sollen dagegen nur quantitative Messungen von Gaskonzentrationen durchgeführt werden, so sind die Anforderungen diesbezüglich viel geringer.

Die Ansprechzeit wird in erster Linie durch die Sensorschicht bestimmt. Glasartige Filme zeigen bedingt durch kleine Diffusionsraten eine deutlich höhere Ansprechzeit als gummiartige Filme. Weitere Einflußgrößen sind Temperatur und Filmdicke aber auch die Eigenschaften des Sensorsystems (z.B. Volumen der Meßzelle, der eingestellte Volumenstrom, Länge und Volumen der Gasschläuche u.s.w.).

Auch die Meßmethode soll unter diesem Punkt aufgezählt werden. Neben Messungen, bei denen das Testgas ohne Zwischenstufe kontinuierlich über den Sensor geleitet werden, können zur Verbesserung des Detektionslimits auch zyklische Meßmethoden angewendet werden. Während den hierbei auftretenden Totzeiten sind Messungen mit dem Sensor nicht möglich.

Stabilität

Die Einflußgrößen auf die Stabilität eines Sensorsystems sind ebenfalls sehr vielfältig. Hierzu zählen die Stabilität der Elektronik und des OFW-Bauteils, auf die bereits in Kapitel 5 eingegangen wurde, Driften bedingt durch Alterungsprozesse und Temperatureffekte sowie Instabilitäten der Sensorbeschichtung. Letzteres kann gerade bei Messungen mit Umgebungsluft ein großes Problem sein. Manche Polymere werden durch Umweltschadstoffe wie z.B. Ozon angegriffen und langsam zerstört. Die Folge sind Signaldriften aber auch eine allmähliche Verringerung der Sensitivität, so daß eine quantitative Analyse eines Testgases nicht mehr möglich ist. Außerdem hat sich gezeigt, daß manche Polymerfilme auch ohne den Einfluß aggressiver Stoffe instabil sind. Dies konnte, wie später noch ausführlich diskutiert wird, auf die Beschichtungstechnik und vor allem auf die Substratvorbehandlung zurückgeführt werden.

Selektivität

Ein Sensor der für den Nachweis eines bestimmten Analyten konzipiert ist, sollte eine möglichst geringe Sensitivität gegenüber anderen Stoffen aufweisen. Für polymerbeschichtete OFW-Sensoren ist dies nicht erfüllt. Zwar kann durch geeignete Wahl des Filmmaterials der Verteilungskoeffizient bezüglich eines bestimmten Analyten maximiert werden, eine Querempfindlichkeit gegenüber anderen Stoffen bleibt aber stets bestehen. Das Problem läßt sich umgehen, wenn man statt mit einem Sensor gleichzeitig mit mehreren unterschiedlich beschichteten Sensoren mißt. Beschichtet man z.B. einen Sensor mit einem Polymerfilm, welches einen hohen Verteilungskoeffizienten für Aromate besitzt, einen anderen mit einem Film der vielleicht besonders sensitiv auf Ketone reagiert und den nächsten wiederum mit einem alkoholsensitiven Film, so kann aus der Gesamtreaktion aller Sensoren der Analyt sehr genau spezifiziert werden. Solche sogenannte Sensor-Arrays

sind derart selektiv, daß man sie auch als „Elektronische Nasen“ bezeichnet. Die hier aufgeführten Anforderungen an einen chemischen Sensor sind natürlich noch lange nicht vollständig. Weitere Kriterien wie Reversibilität, Linearität, Komplexität und Dynamikbereich als auch wirtschaftliche Aspekte, die eine Vermarktung des Sensors erst ermöglichen, müssen natürlich ebenso erfüllt sein. Die Untersuchung dieser Kriterien und die diesbezügliche Optimierung der Sensorparameter ist Gegenstand dieses Kapitels.

7.1 Verwendete Polymerfilme

Die Auswahl von Polymerfilmen als Sensorschichten erfolgte nach unterschiedlichen Kriterien. Für die Beschichtung des Sensors ist es zunächst wichtig, daß sich das Polymer gut in einem Lösungsmittel lösen läßt. Aus der Polymerlösung können dann die OFW-Bauteile mit relativ geringem Aufwand (Sprühtechnik, Schleudertechnik) beschichtet werden. Techniken wie CVD (Chemical Vapor Deposition) wurden in dieser Arbeit nicht verwendet. Um ein schnelles Ansprechen des Sensors sicherzustellen, sollte der Polymerfilm eine hohe Permeabilität gegenüber den Lösungsmittelmolekülen aufweisen. Dies ist bei gummiartigen Polymeren bei Temperaturen weit oberhalb der Glasübergangstemperatur und für Materialien mit geringer Dichte gut erfüllt.

Weiterhin soll die Sensorreaktion reversibel sein. Um dies zu ermöglichen, darf das Polymer keine starken kovalenten Bindungen mit dem Analyten eingehen. Wechselwirkungen sollten nur in Form von schwachen van-der-Waals Wechselwirkungen auftreten.

In der Literatur finden sich zahlreiche Materialien die diesen Bedingungen genügen und somit für Sensorbeschichtungen in Frage kommen. Dazu zählen z.B. Polyisobutylen (PIB) und Polyepichlorhydrin (PECH). Desweiteren wurden in dieser Arbeit auch Messungen mit Polyethylenimin- und Polystyrolfilmen durchgeführt. Eine Übersicht der Eigenschaften von PIB und PECH ist in Tabelle 7.1 gegeben.

Polymer	ρ [g/cm ³]	α [°C ⁻¹]	T_g [K]	M_W	chem. Zusätze
PIB	0,92	$5,6 \cdot 10^{-4}$	197	≈ 500000	2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol
PECH	1,36	$6 \cdot 10^{-4}$	-	≈ 700000	-

Tabelle 7.1: *Eigenschaften von Polyisobutylen und Polyepichlorhydrin. T_g bezeichnet die Glasübergangstemperatur, ρ die Dichte, α den thermischen Ausdehnungskoeffizienten [65] und M_W das mittlere Molekulargewicht. Polyisobutylen liegt nicht in reiner Form vor. Zur Stabilisierung besitzt dieses Material zusätzlich noch 500 ppm des angegebenen Additivs.*

7.2 Der Verteilungskoeffizient

Die Sensitivität eines Sensors hängt bei einem Sorptionsexperiment vor allem davon ab, wie viele Lösungsmittelmoleküle in den Polymerfilm eingelagert werden können. Die Verteilung des Analyten auf die Gasphase und auf die Sorptionsschicht des Sensors wird durch den Verteilungskoeffizienten beschrieben. Ist c_g die Lösungsmittelkonzentration in

der Gasphase und c_p die Konzentration des Lösungsmittels im Polymerfilm, so folgt im Gleichgewicht für den Verteilungskoeffizienten:

$$K = \frac{c_p}{c_g}. \quad (7.1)$$

Der Verteilungskoeffizient ist für jede Polymer/Analyt-Kombination eine charakteristische Größe und hängt von der Temperatur und im allgemeinen auch von der Konzentration ab.

Für gummiartige Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur und bei hinreichend kleinen Konzentrationen, entspricht (7.1) gerade dem Henryschen Gesetz, das besagt daß der Verteilungskoeffizient innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs konzentrationsunabhängig ist. Die Sorptionsisothermen ($c_p = c_p(c_g), T = \text{konst.}$) stellen Geraden durch den Ursprung dar, d.h. die Lösungsmittelkonzentration im Polymerfilm ist proportional zur Konzentration des Analyten in der Gasphase. Diese Gesetzmäßigkeit ist bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels gut erfüllt. Bei Temperaturen kleiner oder im Bereich der kritischen Temperatur weichen die Sorptionsisotherme vom linearen Verhalten ab und können durch die sogenannte Flory-Huggings-Gleichung beschrieben werden [54]. Bei hinreichend kleinen Konzentrationen beschreibt diese einen exponentiellen Verlauf der Sorptionsisotherme.

Völlig anders sieht die Situation bei glasartigen Polymeren aus. Unterhalb der Glasübergangstemperatur besitzen Polymere viele kleine Mikro-Hohlräume, in die Gasmoleküle eingelagert werden können. Wegen der geringen Mobilität der Kettenmoleküle des Polymers sind diese Hohlräume in ihrer Struktur eingefroren, so daß zusätzliche „Bindungsplätze“ für die Gasmoleküle vorhanden sind.

Das Sorptionsverhalten eines glasartigen Polymers kann durch das sogenannte „Dual-Mode“-Modell erklärt werden. Dieses Modell basiert auf der Annahme, daß sich das Gas in zwei unterschiedlichen Moden im Polymer löst [55]. Ein Teil der Gasmoleküle wird entsprechend dem Henryschen Gesetz in der Polymermatrix gelöst, der andere Teil wird durch Adsorption in die Mikro-Hohlräume eingelagert. Letzteres kann durch ein Langmuir-Verhalten beschrieben werden. Die Gesamtkonzentration des im Polymer gelösten Gases c_p setzt sich dann additiv aus der in der Henry-Mode gelösten Komponente c_H und dem Langmuir-Anteil c_L zusammen:

$$c_p(c_g) = c_H(c_g) + c_L(c_g) = K_H c_g + c_{\max} \frac{K_L c_g}{1 + K_L c_g}, \quad (7.2)$$

wobei K_H entsprechend dem Henryschen Gesetz für die Henrykonstante steht, K_L die sogenannte Affinitätskonstante (Verhältnis von Adsorption und Desorption von Molekülen an den Hohlräumen) und c_{\max} die Gesamtkonzentration der Bindungsplätze (Hohlräume) darstellt.

Bei glasartigen Polymeren und bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur des Analyten kann zusätzlich noch eine Plastifizierung des Polymerfilms auftreten. In diesem Fall weicht die Sorptionsisotherme vom Dual-Mode-Verhalten ab. Bei kleinen Analytkonzentrationen ist die Isotherme konkav zur Konzentrationsachse c_g gekrümmt. Tritt eine Plastifizierung, also eine Erweichung des Polymers durch Quellprozesse auf, wechselt der Verlauf in eine konvexe Krümmung. Ein derartiges Verhalten kann durch

Modifikation des Dual-Mode-Modells berücksichtigt werden und wurde für Wasserdampf und einige organische Lösungsmittel experimentell bestätigt [56], [57].

7.2.1 Siedepunktmodell

Damit der Sensor eine möglichst hohe Sensitivität besitzt, muß das Polymer so ausgewählt werden, daß es zusammen mit dem nachzuweisenden Lösungsmittel einen möglichst hohen Verteilungskoeffizienten besitzt. Die Verteilung des Analyten auf den Sensorfilm kann durch ein einfaches Modell, das Siedepunktmodell, veranschaulicht werden: Ausgehend von Gleichung (7.1) und unter Annahme des idealen Gasgesetzes und des Raoultischen Gesetzes¹ kann der Verteilungskoeffizient dargestellt werden durch:

$$K = \frac{c_p}{c_g} = \frac{\rho_p RT}{M_L \gamma p_D}, \quad (7.3)$$

wobei M_L das Molgewicht des Lösungsmittels ist, ρ_p die Dichte des Polymers und p_D der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels. γ stellt den Aktivierungskoeffizienten einer realen Lösung dar.

Aus Gleichung (7.3) folgt unmittelbar, daß der Verteilungskoeffizient umgekehrt proportional zum Dampfdruck des Analyten ist. Je flüchtiger das Lösungsmittel desto kleiner sollte also der Verteilungskoeffizient sein.

Mit Hilfe weiterer thermodynamischen Überlegungen und unter Berücksichtigung der Trouton Regel² kann der Verteilungskoeffizient auch durch den Siedepunkt T_S des Lösungsmittels beschrieben werden. In [58] wird eine Näherungsformel angegeben:

$$\log K = C + T_S(t/2, 303RT), \quad (7.4)$$

wobei t die sogenannte Troutonkonstante des Lösungsmitteldampfes ist und C eine Konstante ist. Berücksichtigt man, daß die Troutonkonstante nur schwach vom verwendeten Lösungsmittel abhängt, so zeigt der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten eine lineare Abhängigkeit vom Siedepunkt des Lösungsmittels.

7.2.2 Das LSER-Modell

Das Siedepunktmodell beschreibt das Verhalten idealer Lösungen allein unter Verwendung thermodynamischer Betrachtungen. Aussagen wie weit der Verteilungskoeffizient vom verwendeten Polymermaterial abhängt, können aus diesem Modell nicht gefolgert werden. Gerade diese Information ist aber in Hinblick auf eine Maximierung der Sensitivität und der Selektivität einer Sensorbeschichtung auf einen bestimmten Analyten besonders wichtig.

¹Das Raoultische Gesetz besagt, daß der Partialdruck eines gelösten Stoffes proportional zum Molbruch und zu seinem Sättigungsdampfdruck im ungelösten Zustand ist. Für ideale Lösungen ist die Proportionalitätskonstante Eins. Reale Lösungen werden dadurch berücksichtigt, daß zusätzlich ein sogenannter Aktivierungskoeffizient γ eingeführt wird.

²Die Trouton Regel besagt, daß die Verdampfungsentropie für viele Lösungsmittel gleich ist. Dies ist z.B. für zahlreiche Lösungsmittel erfüllt, die nicht über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken.

Voraussetzung für eine genauere Beschreibung des Verteilungskoeffizienten, ist ein Verständnis der Wechselwirkungen die zwischen den Analyten und der Polymermatrix auftreten. Solche intermolekularen Kräfte sind bei den hier behandelten Sensoren allein auf elektromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen und lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die eine Gruppe, oft auch unter dem Oberbegriff „van der Waals-Wechselwirkungen“ zusammengefaßt, beinhaltet ungerichtete und unspezifische Dipol/Dipol Wechselwirkungen, dipolinduzierte Wechselwirkungen und Dispersionskräfte. Der zweiten Gruppe gehören gerichtete und spezifische Wechselwirkungen an, wie z.B. die Wasserstoffbrückenbindungen und Ladungstransferwechselwirkungen.

Unter Berücksichtigung solcher Wechselwirkungen wurde von Grate und Abraham ein semiempirisches Modell, das sogenannte LSER-Modell (**L**inear **S**olvation **E**nergy **R**elationships) zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten von akustischen Sensoren, herangezogen [59]. Nach diesem Modell kann der Verteilungskoeffizient durch eine Linearkombination aus fünf Termen berechnet werden. Jeder einzelne Term berücksichtigt spezielle Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem Analyten:

$$\log K = c + d\delta_2 + s\pi_2^* + a\alpha_2^H + b\beta_2^H + l \log L^{16}. \quad (7.5)$$

In dieser Gleichung kennzeichnen griechische Buchstaben und der Koeffizient L^{16} die Eigenschaften des Polymers und lateinische Buchstaben die Lösungsmitelegenschaften. Sind für ein bestimmtes Polymer die LSER-Parameter bekannt und kennt man für verschiedene Lösungsmittel deren Löslichkeitskoeffizienten, so kann hieraus für jedes einzelne Lösungsmittel der Verteilungskoeffizient in Bezug auf den verwendeten Polymerfilm berechnet werden. Auf eine genaue Erklärung der einzelnen Terme soll an dieser Stelle verzichtet werden. Eine detaillierte Beschreibung des LSER-Modells findet sich in [59], [60] und [61].

Die Koeffizienten der LSER-Gleichung können mit Hilfe der Gas-Flüssigkeits-Chromatografie bestimmt werden, sowie aus Daten des Dampfdruckes eines Lösungsmittels, aus der Verdampfungswärme und mit der inversen Gaschromatografie [58]. Eine Übersicht dieser Werte und einige hieraus berechnete Verteilungskoeffizienten sind in den folgenden beiden Tabellen und in Abbildung 7.1 dargestellt.

Lösungsmittel	δ_2	π_2^*	α_2^H	β_2^H	$\log L^{16}$
m-Xylol	0,623	0,52	0,00	0,17	3,839
n-Oktan	0,000	0,00	0,00	0,00	3,677
Toluol	0,601	0,52	0,00	0,14	3,325
Trichlorethylen	0,524	0,40	0,00	0,03	2,997
Isopropanol	0,212	0,36	0,33	0,56	1,764
Chloroform	0,425	0,49	0,15	0,02	2,480
Wasser	0,000	0,45	0,82	0,35	0,26

Tabelle 7.2: Löslichkeitsparameter einiger Lösungsmittel nach [58] und [60].

Polymer	c	d	s	a	b	l
PIB	-0,77	-0,88	0,37	0,18	0,00	1,02
PECH	-0,75	0,10	1,63	1,45	0,71	0,82

Tabelle 7.3: Löslichkeitsparameter zweier Polymermaterialien nach [60].

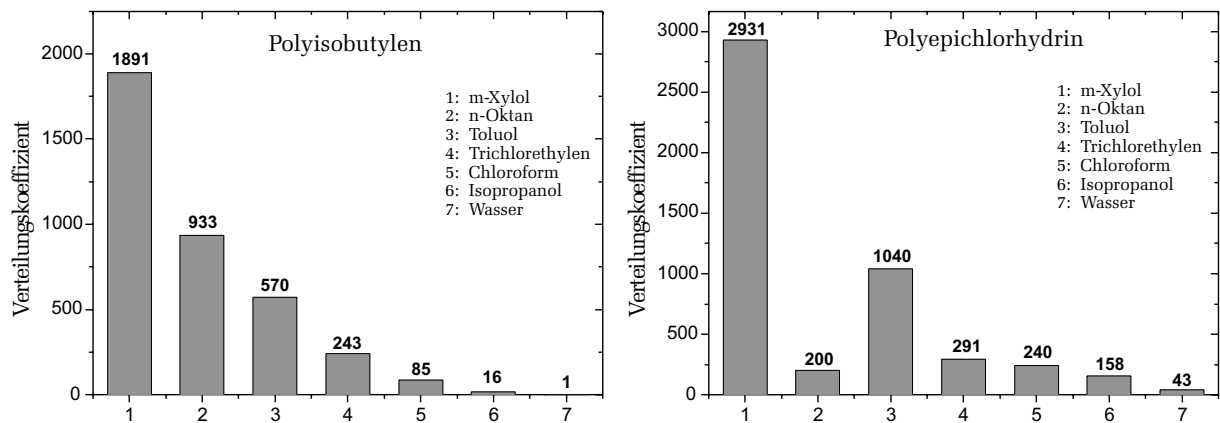


Abbildung 7.1: Nach dem LSER-Modell berechnete Verteilungskoeffizienten. Die der Rechnung zugrundeliegenden Löslichkeitskoeffizienten können aus Tabelle 7.2 und Tabelle 7.3 entnommen werden.

7.2.3 Messung des Verteilungskoeffizienten

Sofern die durch die Sorption von Gasmolekülen verursachte Änderung der relativen Schallgeschwindigkeit allein auf einen Masseneffekt zurückzuführen ist, kann der Verteilungskoeffizient leicht experimentell bestimmt werden. Nach (7.1) gilt:

$$K = \frac{c_p}{c_g} = \frac{n_p/V_p}{n_g/V_g}, \quad (7.6)$$

wobei n_i für die Molzahl der Lösungsmittelmoleküle in der Gasphase, bzw. im Polymerfilm steht und V_i das jeweilige Volumen beschreibt. Nimmt man an, daß die Änderung des Polymervolumens während der Gassorption vernachlässigbar ist, so kann V_p durch die Masse und die Dichte ausgedrückt werden: $V_p = m_p/\rho_p$. Führt man noch die Molmasse M_L des Lösungsmittels ein und steht m_L für die Gesamtmasse der in den Polymerfilm eingedrungenen Lösungsmittelmoleküle, so folgt für den Verteilungskoeffizienten:

$$K = \frac{m_L}{m_p} \frac{\rho_p}{M_L} \frac{1}{c_g}. \quad (7.7)$$

Das Verhältnis m_L/m_p kann aus Gleichung (4.34) unter Vernachlässigung des elastischen Terms berechnet werden. Ist Δf_s die Frequenzverschiebung die aus der Beschichtung des Sensors resultiert, f die Mittenfrequenz des unbeschichteten OFW-Bauteils, Λ die Länge der Laufstrecke des Sensors in Einheiten der Wellenlänge und $\Delta\phi_L$ die Phasenänderung

die während eines Sorptionsexperiments auftritt und mit Hilfe des Netzwerkanalysators gemessen wird, so folgt aus (4.34) und (5.18):

$$\frac{m_L}{m_p} = \frac{f \Delta \phi_L}{360 \Lambda \Delta f_S} \quad (7.8)$$

Wird anstelle der Phasenänderung $\Delta \phi_L$ direkt die Frequenzänderung Δf_L mit Hilfe eines Oszillators gemessen, vereinfacht sich (7.8):

$$\frac{m_L}{m_p} = \frac{\Delta f_L}{\Delta f_S}. \quad (7.9)$$

Testgaskonzentrationen (c_{ppm}) werden in dieser Arbeit in ppm angegeben. Sind die Konzentrationen hinreichend klein, so daß das Testgas als ideal betrachtet werden kann, so folgt für die Konzentration $c_g = c_{ppm} \times 10^{-6}/V_M$, wobei V_M für das Molvolumen³ des Gases steht.

Abbildung 7.2 zeigt eine typische Messung zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten. Der Sensor (iq-318-440-700) wurde mit einem ungefähr 100 nm dicken Polyisobutylen Film beschichtet ($\Delta f_S = 1.04$ MHz). Bei dem Lösungsmittel handelt es sich um Toluol in synthetischer Luft. Die Konzentration wurde ausgehend von 200 ppm in Schritten von 200 ppm auf 2000 ppm erhöht und danach wieder stufenweise auf 200 ppm verringert. Jeder Konzentrationszyklus dauert fünf Minuten und wird von einem ebenso langen Spülschritt gefolgt, bei dem der Sensor reiner synthetischer Luft ausgesetzt wird. Der Gesamtfluß wurde auf 0,4 l/min. eingestellt. Die Temperatur betrug 25°C.

Lösungsmittel	T_S [K]	p_D [bar]	M [g/mol]	K_{PIB}^{ex}	K_{PIB}^{LSER}	K_{PECH}^{ex}	K_{PECH}^{LSER}
m-Xylol	412,3	0,008	106,1	8919	1891	9748	2931
n-Oktan	398,8	0,014	114,2	5312	933	813	200
Toluol	383,8	0,029	92,14	2707	570	3713	1040
Trichlorethylen	360,3	0,072	131,3	1490	243	1403	291
Isopropanol	355,4	0,042	60,1	196	16	469	158
Chloroform	334,3	0,211	119,3	438	85	847	240

Tabelle 7.4: Verteilungskoeffizient einiger Lösungsmittel für Polyisobutylen und Polyepichlorhydrin. T_S bezeichnet den Siedepunkt [62], M die molare Masse [62] des Lösungsmittels und p_D den Dampfdruck bei 20°C. Die Verteilungskoeffizienten mit hochgestellten Index „ex“ sind gemessene Werte; die mit „LSER“ indizierten Größen sind Berechnungen auf Basis des LSER-Modells. Alle Messungen wurden mit dem Sensor iq-318-440-700 bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt.

Der Verteilungskoeffizient kann aus Abbildung 7.2 direkt abgeschätzt werden. Der Phasenhub bei einer Konzentration von z.B. 2000 ppm Toluol beträgt $\Delta \phi_L = 18,2^\circ$. Mit diesem

³Unter Normbedingungen (0°C, 1013 mbar) besitzt ein ideales Gas ein Molvolumen von 22,414 l. Bei den durchgeführten Versuchen, wurde die Temperatur der Meßkammer meist auf 25°C eingestellt. Bei dieser Temperatur und $p=1013$ mbar beträgt das Molvolumen dann 24.465 l

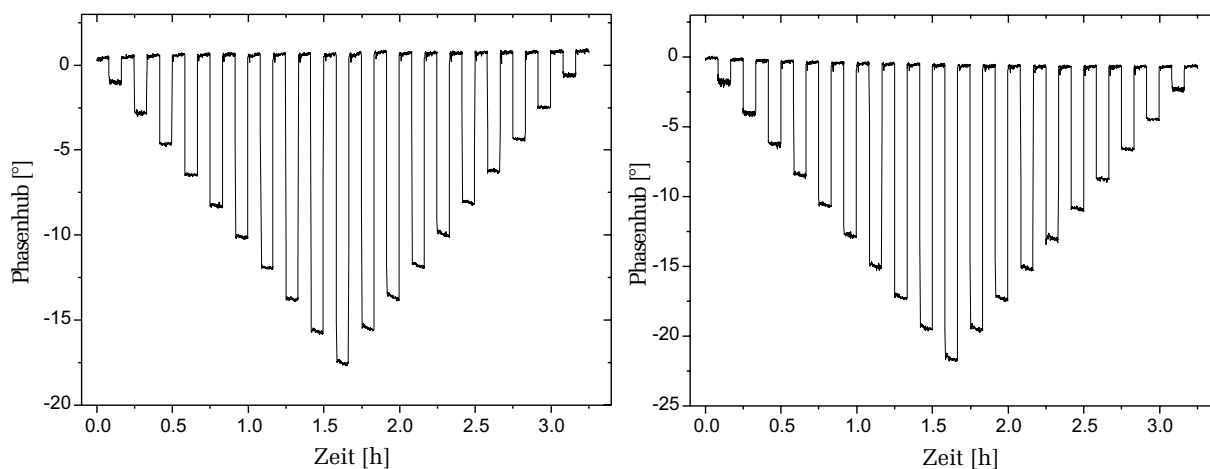


Abbildung 7.2: **Links:** Phasensignal eines mit 100 nm PIB beschichteten Sensors auf Toluol. Die Konzentration wurde von 200 ppm auf 2000 ppm in Schritten von 200 ppm erhöht und danach wieder stufenweise auf 200 ppm reduziert. Die starken Fluktuationen des Signals während der Konzentrationzugabe und während der Spülphase stellen nicht das Sensorrauschen dar, sondern sind auf Schwankungen der Testgasanlage zurückzuführen. **Rechts:** Analoge Messung eines mit 100 nm PECH beschichteten Sensors.

Wert und mit der Molmasse von Toluol $M=92,14$ [62] ergibt sich bei der eingestellten Sensortemperatur von $T=25^{\circ}\text{C}$ für den Verteilungskoeffizienten von Toluol/Polyisobutylen: $K=2707$. Analoge Messungen wurden auch mit einem mit Polyepichlorhydrin beschichteten Sensor (iq-318-440-700, $\Delta f_S=1.3$ MHz) durchgeführt (Abbildung 7.2 rechts). Hier beträgt der Phasenhub bei Zugabe von 2000 ppm Toluol $\Delta\phi_L=21.1^{\circ}$, woraus ein Verteilungskoeffizient von $K=3713$ folgt.

Neben Toluol wurden mit den Polyisobutylen und Polyepichlorhydrin beschichteten Sensoren noch weitere Lösungsmittel untersucht. Eine Übersicht der Meßwerte ist in Tabelle 7.4 zusammengefaßt.

Der experimentelle Verteilungskoeffizient wurde dadurch bestimmt, dass der gemessene Phasenhub über die Konzentration des Testgases aufgetragen wurde. Bei allen untersuchten Lösungsmitteln konnte die Konzentrationsabhängigkeit des Phasensignals für kleine Konzentrationen⁴ durch eine Gerade angefitet werden. Aus der erhaltenen Geradengleichung wurde dann mit Hilfe von (7.7) und (7.8) der entsprechende Verteilungskoeffizient bestimmt. Die einzelnen Lösungsmittel sind in Tabelle 7.4 nach ihrem Siedepunkt T_S angeordnet. Nach dem Siedepunktmodell sollte man erwarten, daß der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten proportional zum Siedepunkt des Lösungsmittels ist. Für Polyisobutylen, ein völlig unpolares Polymer, ist dies gut erfüllt (Abbildung 7.3). Eine Ausnahme stellt Isopropanol dar. Lösungsmittel mit stark ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen (z.B. Alkohole, Amine, Wasser) können durch die Trouton-Regel nicht beschrieben werden. Dies äußert sich auch im relativ kleinen Dampfdruck von Isopropanol. Solche

⁴Der durch die Testgasanlage generierbare Konzentrationsbereich hängt vom Dampfdruck des jeweiligen Lösungsmittels ab und liegt bei diesen Messungen typischerweise im Bereich von 200 ppm bis 2000 ppm für Lösungsmittel mit einem niedrigem Dampfdruck b.z.w 500 ppm bis 4000 ppm für Lösungsmittel mit einem hohen Dampfdruck.

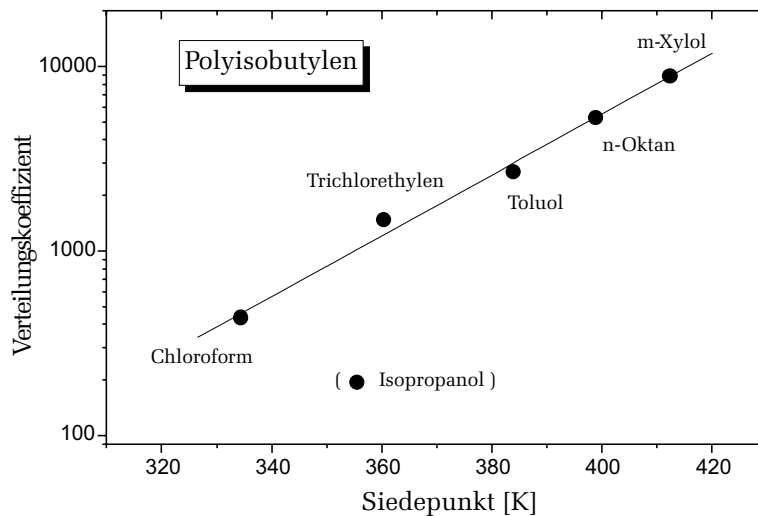


Abbildung 7.3: Darstellung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten als Funktion des Siedepunkts. Isopropanol kann durch das Siedepunktmodell nicht beschrieben werden.

Lösungsmittel bilden daher eine Ausnahme im Siedepunktmodell.

Für Polyepichlorhydrin konnte das Siedepunktmodell nicht verifiziert werden. Hier besitzt vor allem der Verteilungskoeffizient von n-Oktan eine große Abweichung.

Genauere Aussagen sind mit dem LSER-Modell möglich. Vergleicht man die Meßwerte mit den durch das LSER-Modell vorhergesagten Werten, so kann für beide Polymere zumindest die richtige Reihenfolge der Verteilungskoeffizienten wiedergegeben werden. Allerdings fällt auf, daß die experimentellen Werte deutlich über den theoretischen Werten liegen. Dies ist besonders bei Polyisobutylen der Fall. Der gemessene Verteilungskoeffizient ist hier um einen Faktor von 4,7 bis 6,1 (12,2 für Isopropanol) größer als die theoretischen Werte nach dem LSER-Modell. Bei Polyepichlorhydrin liegen die Abweichungen dagegen nur bei einem Faktor im Bereich von 3 bis 4,8.

Die Ursachen für diese starken Abweichung werden in der Literatur oft auf den Einfluß der elastischen Konstanten des Polymerfilms zurückgeführt. Dies sollte sich dann aber in den Amplitudenänderungen des Sensorsignals manifestieren. Wie aus Abbildung 7.4 zu folgern ist, hängt das Phasensignal des Sensors durchaus nicht allein von der durch die Sorption des Lösungsmittels verursachten Massenerhöhung des Polymerfilms ab. Die auftretenden Signaldämpfungen weisen auf zusätzliche Änderungen der elastischen Filmeigenschaften hin. Die Amplitudenänderung des PIB-beschichteten Sensors beträgt bei Zugabe von 2000 ppm 0,17 dB. Dies entspricht nach Gleichung (5.20) einer Änderung der normierten Dämpfungskonstante von $\Delta\alpha/k_0 = 4,4 \times 10^{-6}$. Die entsprechende relative Änderung der Schallgeschwindigkeit kann aus der Phasenänderung aus Abbildung 7.2 berechnet werden: $\Delta v/v = 7,2 \times 10^{-5}$. Geht man davon aus, daß in erster Näherung der elastische Anteil der Schallgeschwindigkeitsänderung von gleicher Größenordnung ist wie die Änderung der Dämpfungskonstante, so trägt nach Gleichung (5.18) der Masseneffekt 94% und elastische Effekte nur 6% zur gesamten Schallgeschwindigkeitsänderung bei. Entsprechend erhält man für den PECH- beschichteten Sensor rund 8% für den elastischen Anteil. Die Ursache für die großen Abweichungen des Verteilungskoeffizienten können also nicht allein auf elastische Effekte zurückgeführt werden.

Die schlechte Übereinstimmung des Verteilungskoeffizienten aus Messungen mit akustischen Bauteilen mit dem LSER-Modell sind schon seit längerem bekannt. So haben z.B.

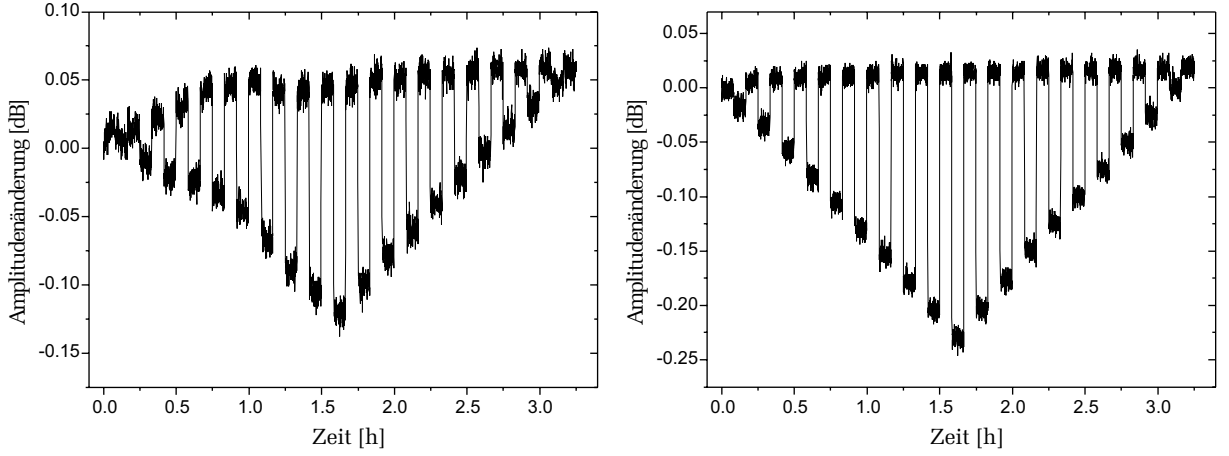


Abbildung 7.4: Amplitudensignal eines mit 100 nm PIB beschichteten Sensors (links) und eines PECH beschichteten Sensors (rechts) auf Toluol. Die eingestellten Konzentrationen entsprechen den Werten aus Abbildung 7.2.

Patrash und Zellers [58] für den Verteilungskoeffizient für Toluol und Polyisobutylen $K=2460$ (158 MHz SAW) bestimmt. Ähnliche Werte wurden auch von Grate et al. [65] gemessen: $K=2754$ für Toluol/PIB und $K=3467$ für Toluol/PECH (200 MHz SAW). Diese Werte sind also mit den hier gemessenen Verteilungskoeffizienten ($K_{Toluol/PIB}=2707$, $K_{Toluol/PECH}=3713$) durchaus vergleichbar.

Um die großen Abweichungen des Verteilungskoeffizienten zu erklären, wurde von Grate et al. [65], [66] ein Modell (im folgenden als Modell des freien Volumens bezeichnet) erarbeitet, daß zusätzlich die durch die Sorption bedingte Änderung der elastischen Eigenschaften des Polymerfilms berücksichtigt. Aus thermischen Untersuchungen ist bekannt (siehe auch Kapitel 4), daß die elastischen Eigenschaften stark von der Temperatur abhängen. Je höher die Temperatur, desto größer ist die „Beweglichkeit“ der Kettenmoleküle und damit auch das freie Volumen⁵ des Polymers. Die Folge ist eine Erweichung und damit eine Verringerung der elastischen Module aufgrund der verringerten intermolekularen Wechselwirkungen. Ein analoges Verhalten tritt auch bei der Absorption von Lösungsmittelmolekülen auf. Quellprozesse vergrößern das freie Volumen und verringern dadurch die elastischen Konstanten des Polymerfilms. Im Modell von Grate et al. werden nun beide Effekte herangezogen, um den elastischen Anteil der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung abzuschätzen. Wird diese durch die Frequenzänderung Δf_L des Sensors ausgedrückt, so ergibt sich für den elastischen Anteil [66]:

$$\Delta f_L^{el} = \beta \frac{K c_g}{\rho_L} \Delta f_S \frac{A_{SAW}}{\alpha}, \quad (7.10)$$

wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient des Polymerfilms ist und A_{SAW} eine Größe, die die Frequenzänderung des beschichteten Bauteils pro Temperatur und pro Schichtdicke⁶ beschreibt. Ist ρ_L die Dichte des Lösungsmittels in der flüssigen Phase, so

⁵Unter dem freien Volumen versteht man Hohlräume molekularer Größe, die aus Verschlaufungen und Faltungen der Polymerketten resultieren.

⁶Die Schichtdicke ist hier durch die Frequenzverschiebung Δf_S der Beschichtung anzugeben.

gibt der Ausdruck Kc_g/ρ_L den Beitrag der Volumenänderung an (Quellung), die aus der Sorption des Lösungsmittels resultiert. Der Faktor β berücksichtigt, daß nur ein Teil dieser Volumenänderung zur Änderung des freien Volumens, welches die elastischen Eigenschaften bestimmt, beiträgt. Der hintere Term $\Delta f_S A_{SAW}/\alpha$ gibt schließlich die Frequenzänderung an, die man erhält, wenn man davon ausgeht, daß die Änderung des freien Volumens aufgrund von Quellprozessen äquivalent zu temperaturbedingten Volumenänderungen ist. Berücksichtigt man zusätzlich noch den Masseneffekt Δf_L^m , so gilt für die totale Frequenzänderung des Sensors:

$$\Delta f_L = \Delta f_L^m + \Delta f_L^{el} = (\Delta f_S Kc_g/\rho_p) + (\beta \Delta f_S Kc_g/\rho_L A_{SAW}/\alpha). \quad (7.11)$$

Gleichung (7.11) kann noch überschaubarer dargestellt werden, indem man einen Faktor n einführt, der das Verhältnis des gesamten Sensorsignals zum gravimetrischen Anteil beschreibt:

$$\Delta f_L = n(\Delta f_S Kc_g/\rho_S) \quad \text{mit} \quad n = 1 + \beta \frac{\rho_p}{\rho_L} \frac{A_{SAW}}{\alpha}. \quad (7.12)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Phasensignals wurde innerhalb eines Intervalls von 20°C bis 30°C gemessen. Für PIB beträgt diese 2,59°/°C und für PECH 2,55°/°C. Normiert auf die Schichtdicke und abzüglich der Temperaturabhängigkeit des Substrats, erhält man so die Werte A_{SAW} : $A_{PIB} = 3,29 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $A_{PECH} = 2,37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Der thermische Ausdehnungskoeffizient kann Tabelle 7.1 entnommen werden. Daten zum Faktor β finden sich in [62]⁷.

Aus diesen Werten kann nun der Faktor n berechnet werden. Eine Übersicht für die hier verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 7.5 für Polyisobutylen und in Tabelle 7.6 für Polyepichlorhydrin dargestellt.

Lösungsmittel	β	ρ_L [g/cm ³]	n	K_n^{ex}/K^{LSER}	$(\Delta\alpha/k_0)/(\Delta v/v)$ [%]
m-Xylol	0,191	0,86	2,1	1,3	6,5
n-Oktan	0,244	0,7	2,8	1,1	7,0
Toluol	0,198	0,86	2,2	1,2	6,0
Trichlorethylen	0,206	1,46	1,7	2,3	5,6
Isopropanol	0,127	0,89	1,7	4,5	5,9
Chloroform	0,235	1,48	1,8	1,8	5,1

Tabelle 7.5: „Verstärkungsfaktor“ n für Polyisobutylen. Neben den zur Berechnung von n notwendigen Materialparametern, ist zusätzlich noch das gemessene Verhältnis der Amplitudenänderung zur Schallgeschwindigkeitsänderung angegeben. K_n^{ex} bezeichnet den durch das Modell des freien Volumens modifizierten, experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten.

Die nach dem Modell des freien Volumens vorhergesagten Änderungen der elastischen Konstanten stimmen zumindest qualitativ mit den durchgeführten Messungen überein.

⁷ β kann aus der Differenz des Molvolumens und des intrinsischen Volumens des entsprechenden Lösungsmittels berechnet werden.

Lösungsmittel	n	K_n^{ex}/K^{LSER}	$(\Delta\alpha/k_0)/(\Delta v/v)$ [%]
m-Xylol	2,2	1,5	7,1
n-Oktan	2,9	1,4	5,4
Toluol	2,2	1,6	7,6
Trichlorethylen	1,8	2,7	6,3
Isopropanol	1,8	1,6	8,4
Chloroform	1,9	1,9	5,9

Tabelle 7.6: „Verstärkungsfaktor“ n für Polyepichlorhydrin.

Beispielsweise sollte für Toluol/Polyisobutylen der elastische Beitrag des Sensorsignals um einen Faktor 1,2 größer sein als der Massenbeitrag. Bei Zugabe von 2000 ppm Toluol wurde eine Phasenänderung von $18,2^\circ$ gemessen. Hiervon beträgt nach dem Modell des freien Volumens der elastische Anteil rund $9,9^\circ$. Berechnet man hieraus die zu erwartende Änderung des Realteils des Schermoduls gemäß Gleichung (4.34), so erhält man $\Delta G' \approx 7,3 \times 10^7$ N/m². Nimmt man für $G' \approx 8 \times 10^8$ N/m² an, so entspricht dies einer Änderung um rund 9%. Die aus dem Amplitudensignal gemessene Änderung des Imaginärteils des Schermoduls beträgt zum Vergleich nur 1%. Allerdings können die gegenüber dem Imaginärteil auftretenden stärkeren Änderungen des Realteils durchaus realistisch sein, wenn man davon ausgeht, daß nach dem Modell des freien Volumens die Konzentrationsabhängigkeit des Schermoduls einen ähnlichen Verlauf zeigt, wie dessen Temperaturabhängigkeit. Aus Abbildung 4.9 kann daher gefolgert werden, daß die relative Änderung des Realteils deutlich größer ist als entsprechende Änderungen des Imaginärteils. Somit könnten Quellprozesse einen stärkeren Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit haben als auf die Dämpfung der Oberflächenwelle.

7.2.4 Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten

Die Sensitivität eines Sensors hängt neben dem gewählten Polymerfilm auch besonders stark von der Temperatur des Sensorfilms ab. Abbildung 7.5 zeigt fünf verschiedene Sorptionsisothermen für Polyisobutylen und Toluol. Je kleiner die Temperatur, desto größer ist die Sensorreaktion. Bei einer Temperatur von 40°C wurde bei Zugabe von 1000 ppm ein Phasenhub von $5,6^\circ$ gemessen. Verringert man die Temperatur der Sensorkammer auf 20°C , so vergrößert sich die Phasenänderung auf 15° . Bei 10°C beträgt schließlich der Phasenhub 27° . Die Sensitivität ist also bei 10°C fast fünfmal so groß wie bei 40°C . Die Ursache hierfür ist auf die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten zurückzuführen. Nach Gleichung (7.4) hängt der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten umgekehrt proportional von der Temperatur ab. Trägt man die Steigung der Sorptionsisothermen logarithmisch über die inverse Temperatur auf, so sollten die Messpunkte auf einer Geraden liegen. Dies konnte für alle hier untersuchten Lösungsmittel bei kleinen Konzentrationen im Temperaturbereich von 10°C bis 40°C bestätigt werden.

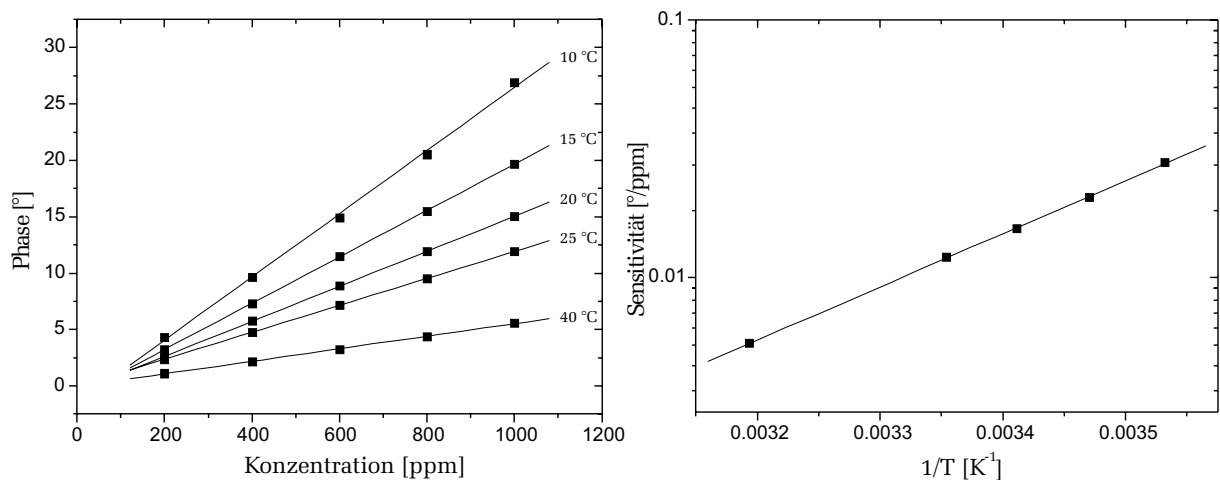


Abbildung 7.5: **Links:** Sorptionsisotherme von Polyisobutylen und Toluol. **Rechts:** Sensitivität (Steigung der Sorptionsisotherme) als Funktion der inversen Temperatur.

7.2.5 Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten

Für kleine Konzentrationen (d.h. der Partialdruck des gelösten Stoffes ist bei gegebener Temperatur kleiner als ca. 10% des Sättigungsdampfdruckes) zeigen die mit Polyisobutylen bzw. Polyepichlorhydrin beschichteten Sensoren eine lineare Abhängigkeit von der Lösungsmittelkonzentration. In diesem Fall gilt das Gesetz von Henry und der Verteilungskoeffizient ist konzentrationsunabhängig. Abbildung 7.6 veranschaulicht die Linearität des Sensorsignals. Die Konzentration des Testgases (Toluol in synthetischer Luft) wurde ausgehend von 200 ppm in Schritten von 200 ppm auf den Endwert von 2000 ppm erhöht und danach wieder in gleichen Stufen auf 200 ppm reduziert. Offene Kreise symbolisieren die jeweils gemessene Phasenänderung bei zunehmender Konzentration, die Quadrate entsprechen den Meßwerten für kleiner werdende Konzentrationen.

Sowohl der mit PIB als auch der mit PECH beschichtete Sensor weist eine sehr gute Linearität auf. Fittet man an die Meßdaten eine Gerade an, so ist der Regressionskoeffizient für alle Messungen größer 0,99999! Auch hängt das Sensorsignal bei diesen Polymermaterialien nicht von der „Vergangenheit“ ab. Die Phasenänderung bei Zugabe einer bestimmten Gaskonzentration ist unabhängig davon, wie hoch die Konzentration im vorangegangenen Messzyklus war. Dies ist durchaus nicht bei allen Filmmaterialien der Fall. So zeigten z.B. Messungen mit Polyethylenimin beschichteten Sensoren eine deutliche Konditionierung. Wurde der Sensor zuvor einer höheren Konzentration ausgesetzt, so war die im nächsten Konzentrationschritt gemessene Phasenänderung deutlich größer, als wenn im vorangegangenen Zyklus die Konzentration kleiner war.

Ein völlig anderes Verhalten wurde bei höheren Gaskonzentrationen beobachtet. Je größer die Konzentration des gelösten Stoffes im Polymerfilm, desto stärker treten die intermolekularen Wechselwirkungen des Lösungsmittels in Erscheinung. Ab einer gewissen Konzentration kann der Analyt dann schließlich nur noch in der kondensierten Phase vorliegen. Man erwartet also eine explizite Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten die nach dem Gesetz von Flory-Huggins durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden kann.

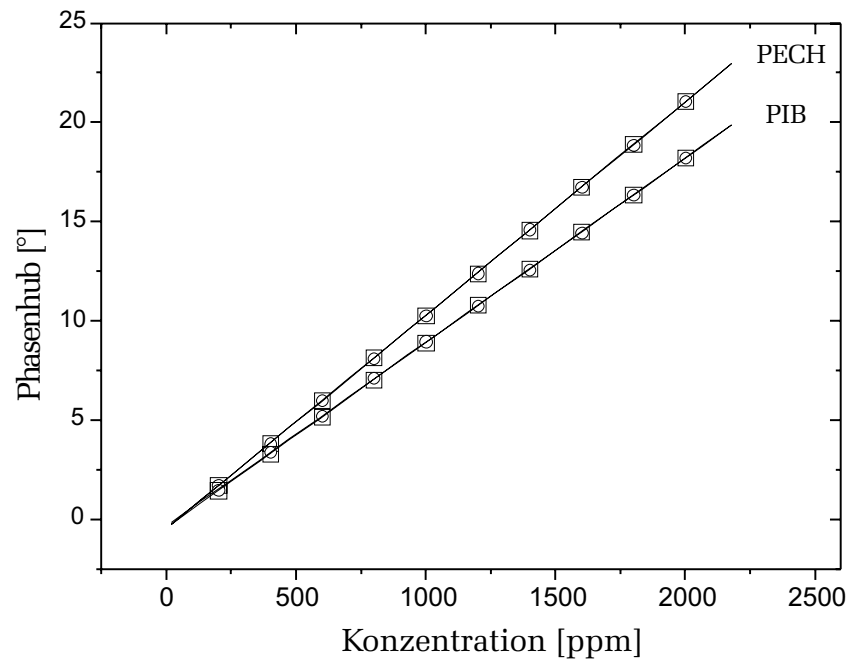


Abbildung 7.6: Linearität des Sensorsignals in einem Konzentrationsbereich von 200 ppm bis 2000 ppm Toluol. Die Kreise zeigen die Meßdaten bei zunehmender Konzentration, die Quadrate bei abnehmender Konzentration.

In Abbildung 7.7 ist die Phasen- und Dämpfungsänderung eines Polyisobutylen Sensors für verschiedene Toluol-Konzentrationen im Bereich von 2000 ppm bis 1,1% dargestellt. Die oberen Messungen wurden bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Die gepunktete Linie verdeutlicht das lineare Verhalten, das man für kleine Konzentrationen erwarten würde. Bis etwa 7000 ppm zeigt die Phase eine lineare Konzentrationsabhängigkeit. Danach steigt das Phasensignal überproportional an. Noch deutlicher ist dieser Effekt aus der Dämpfungsänderung abzulesen. Hier zeigt sich bereits ab etwa 4000 ppm eine deutliche Abweichung von der Linearität. Die beiden unteren Messungen wurden bei einer Temperatur von 10°C durchgeführt. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten ist hier die Nichtlinearität des Sensorsignals noch stärker ausgeprägt.

7.3 Diffusion von Gasen in Polymerfilmen

Die Diffusion, also der Transport von Lösungsmittelmolekülen in und durch die Polymermatrix, kann mit Hilfe der Fickschen Gesetzes beschrieben werden. Stellt J den Fluß der diffundierenden Komponente, c die Konzentration und D die Diffusionskonstante dar, so folgt:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (7.13)$$

Das negative Vorzeichen berücksichtigt, daß die Diffusion in Richtung des Konzentrationsgefälles stattfindet. Gleichung (7.13) wird als erstes Ficksches Gesetz bezeichnet und gilt für Diffusionsprozesse, bei denen der Konzentrationsgradient zeitlich konstant ist. Der

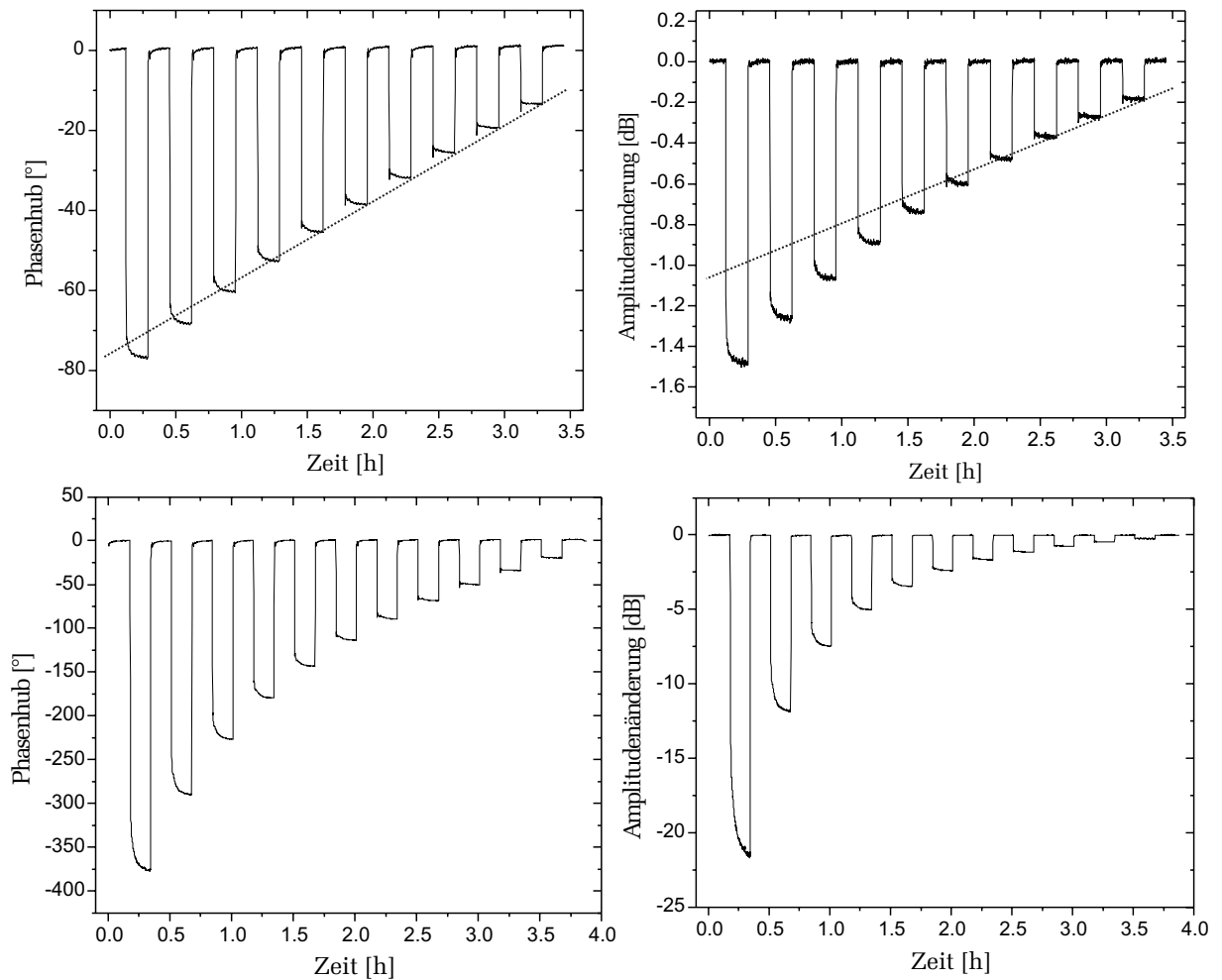


Abbildung 7.7: Abweichung vom linearen Verhalten bei hohen Konzentrationen (oben: 1.1% bis 2000 ppm Toluol, unten: 1.2% bis 2000 ppm). Die beiden oberen Bilder zeigen die Phase und Dämpfung bei einer Temperatur von 25°C. Bei den unteren Messungen betrug die Temperatur 10°C.

nichtstationäre Fall wird durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (7.14)$$

Zur Beschreibung der Diffusionsprozesse bei polymerbeschichteten OFW-Bauteilen seien folgende Randbedingungen angenommen: Die Substratoberfläche des Bauteils wird durch die Ebene $x = 0$ definiert. Darüber befindet sich ein homogener Polymerfilm der Dicke h und Fläche A . Der Sensor sei zunächst keiner Lösungsmittelkonzentration ausgesetzt. Zur Zeit $t = 0$ wird dann eine Konzentration c_0 im Außenraum eingestellt und konstant gehalten. Nimmt man zusätzlich noch an, daß die Diffusionskonstante D konzentrationsunabhängig ist, so kann (7.14) mit den vorliegenden Randbedingungen analytisch gelöst werden [67]. Als Ergebnis erhält man eine Gleichung, die das Konzentrationsprofil im Polymerfilm als Funktion der Filmtiefe und der Zeit beschreibt. Um die zum Zeitpunkt t

in den Film eindiffundierte Masse, die ja schließlich vom OFW-Sensor gemessen wird, zu erhalten, muß noch über die Filmdicke integriert werden [68]:

$$\frac{m(t)}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-\frac{\pi^2 \psi^2 D t}{4h^2})}{\psi^2} \quad \text{mit} \quad \psi = 2n + 1, \quad (7.15)$$

wobei m_∞ die gesamte Massenänderung im Gleichgewicht ($t \rightarrow \infty$) beschreibt und mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten dargestellt werden kann: $m_\infty = hAKc_0$. Gleichung (7.15) läßt sich noch vereinfachen, wenn nur bestimmte Zeitintervalle betrachtet werden. Für große Zeiten nähert sich $m(t)$ exponentiell dem Gleichgewichtswert m_∞ . Für kurze Zeiten kann das Diffusionsverhalten durch eine Wurzelabhängigkeit angenähert werden:

$$\frac{m(t)}{m_\infty} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi h^2}}. \quad (7.16)$$

Fittet man diese Gleichung an die Meßdaten an, so läßt sich leicht die Diffusionskonstante D bestimmen.

Das hier beschriebene Diffusionsverhalten läßt sich auf das System Lösungsmitteldampf/Polymer nur unter bestimmten Einschränkungen übertragen. Zum einen ist die Annahme, daß die Diffusionskonstante konzentrationsunabhängig ist, gerade bei organischen Lösungsmitteldämpfen oft nicht erfüllt. Zum anderen hängt das Diffusionsverhalten besonders stark von der Temperatur des Polymers ab. Für gummiartige Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur zeigt die Diffusion als thermisch aktivierter Prozeß, innerhalb eines gewissen Temperaturbereichs ein Arrheniusverhalten. Die Molekülketten besitzen eine ausreichende Mobilität um „Öffnungen“ zu bilden, durch die die Lösungsmittelmoleküle hindurchwandern können. Im Temperaturbereich oberhalb der kritischen Temperatur des Gases und bei kleinen Konzentrationen sollte daher Gleichung (7.15) für gummiartige Polymere gut erfüllt sein. Unterhalb der kritischen Temperatur muß dagegen eine explizite Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstante, die eine lineare oder exponentielle Abhängigkeit aufweisen kann [54], berücksichtigt werden. Bei glasartigen Polymeren gestalten sich die Diffusionsmechanismen dagegen äußerst kompliziert. Da solche Polymere zum Nachweis von organischen Lösungsmitteln eher ungeeignet sind, soll auf deren Diffusionseigenschaften nicht näher eingegangen werden, sondern auf [54] verwiesen werden.

Abbildung 7.8 veranschaulicht die Diffusion von Toluol in einen ca. 60 nm dicken Polyisobutylen-Film. Jeder Zyklus dauert 10 Minuten. Bei den beiden oberen Bildern wurde der Sensor einer Konzentration von 400 ppm ausgesetzt, die unteren Bilder entsprechen einer Konzentration von 1000 ppm. Links ist jeweils der Absorptionszyklus dargestellt und rechts der entsprechende Desorptionszyklus. Die Temperatur betrug 25°C.

Da die Diffusion bei Polyisobutylen sehr schnell verläuft, wurden die Messungen mit Hilfe einer Oszillatorschaltung (Bauteil iq-318-320-430) durchgeführt. Die Meßraten sind hierbei etwa fünfmal so groß wie bei entsprechenden Messungen mit dem Netzwerkanalysator. Aufgetragen ist die Frequenzänderung des Sensors normiert auf den Frequenzwert am Ende des Messzyklus. Die durchgezogenen Kurven zeigen einen Fit, basierend auf dem Fickschen Diffusionsmodell aus Gleichung (7.15).

Vergleicht man die beiden Absorptionszyklen, so fällt auf, daß die Diffusion bei kleineren Konzentrationen deutlich langsamer verläuft als bei größeren. Bei 400 ppm beträgt die

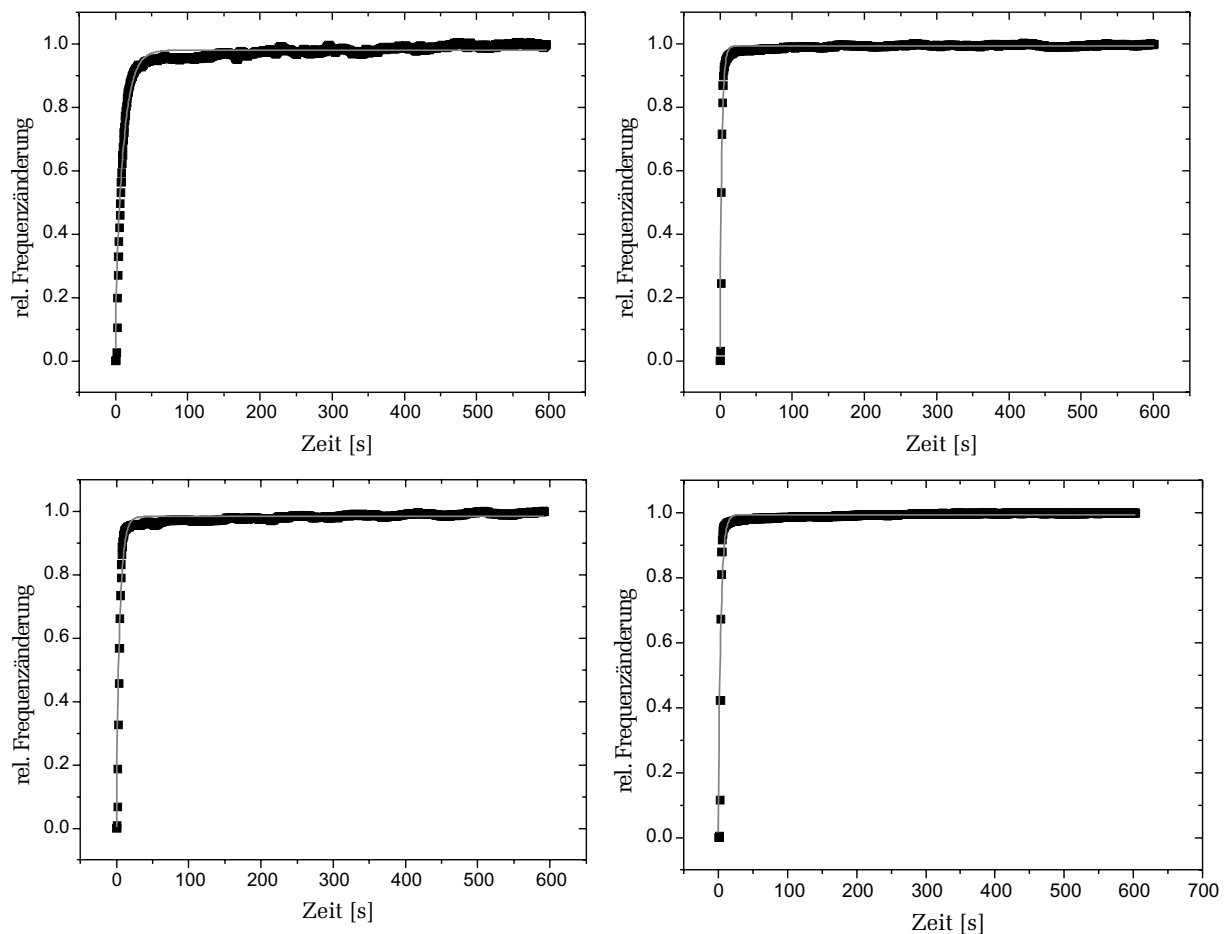


Abbildung 7.8: Diffusion von Toluol in einen ca. 60 nm dicken Polyisobutylene-Film. Dargestellt sind Absorption (links) und Desorption (rechts) bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (oben: 400 ppm, unten: 1000 ppm).

Ansprechzeit (90% - Zeit) 23 Sekunden, bei 1000 ppm nur 8 Sekunden. Hieraus könnte man zunächst schließen, daß die Diffusionskonstante für hohe Konzentrationen größer ist als für kleine. Betrachtet man aber die Desorptionszyklen, so beobachtet man nahezu das gleiche Verhalten. Die Ansprechzeit beträgt für beide Messungen 5 Sekunden und auch die berechnete Diffusionskonstante ist für beide Konzentrationen ungefähr gleich groß: $D=4,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Auch bei anderen Konzentrationen im Bereich von 200 ppm bis 2000 ppm zeigt die Desorption immer den gleichen Verlauf. Daraus ist zu schließen, daß zumindest in diesem kleinen Konzentrationsbereich die Diffusionskonstante konzentrationsunabhängig ist. Die Ursache für die größeren Ansprechzeiten bei der Absorption sollte also nicht auf die Diffusion zurückzuführen sein. Eine mögliche Erklärung kann auf die Totzeiten der Testgasanlage zurückgeführt werden. Die vorgegebene Konzentration kann aufgrund der Regelzeiten der Durchflußregler und aufgrund des großen Volumens der Gasschläuche nicht instantan bereitgestellt werden. Dies äußert sich vor allem bei kleinen Konzentrationen. Hier ist der Volumenstrom des unverdünnten Lösungsmittelgases sehr gering, so daß bedingt durch Adsorption des Lösungsmittels an den Schlauchwänden, die

Zielkonzentration nur verzögert zur Verfügung gestellt werden kann. Bei der Desorption erfolgt dagegen die Konzentrationsänderung unverzüglich, da hier die Anreicherung des Trägergases mit Hilfe von elektronisch gesteuerten Ventilen abgeschaltet wird.

Qualitativ lassen sich die durchgeführten Messungen gut durch ein Ficksches Diffusionsverhalten beschreiben. Allerdings sollten die Daten nicht überinterpretiert werden, da neben dem Masseneffekt auch elastische Effekte erheblich zum Sensorsignal beitragen. Die angefitteten Kurven setzen dagegen voraus, daß die Frequenzänderung allein auf einem gravimetrischen Effekt beruht. Dies äußert sich z.B. dann, wenn man Messungen mit anderen Schichtdicken durchführt. Man erwartet eigentlich, daß die Diffusionskonstante unabhängig von der Dicke des Polymerfilms ist. Messungen an 300 nm dicken Filmen haben aber ergeben, daß unter Annahme eines Fickschen Verhaltens die Diffusionskonstante um zwei Größenordnungen größer ist als bei 60 nm dicken Filmen. Solche großen Änderungen der Diffusionskonstante können auf elastische Effekte und Filmresonanzen zurückgeführt werden, die das Meßsignal verfälschen.

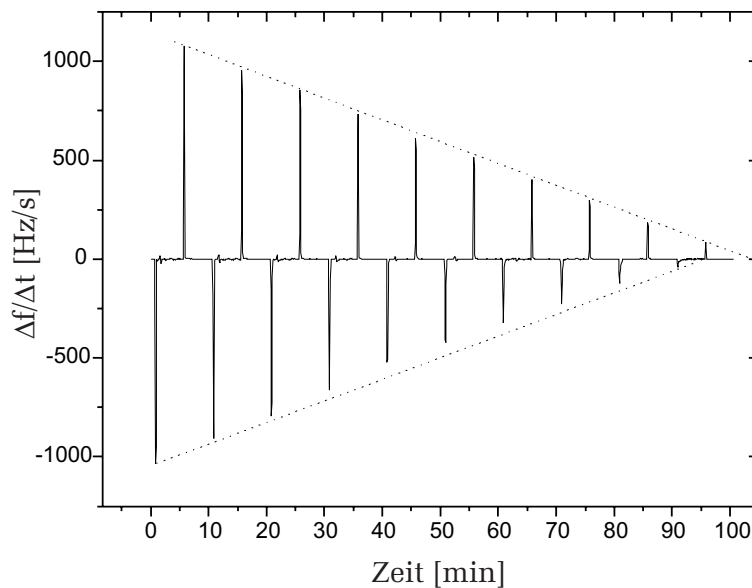


Abbildung 7.9: Ableitung des Frequenzsignals eines Sensors. Die Toluol-Konzentration variiert zwischen 2000 ppm und 200 ppm.

Bei kleinen Konzentrationen und dünnen Filmen haben die durchgeführten Messungen gezeigt, daß die Diffusionskonstante konzentrationsunabhängig ist. Dies kann auch aus Abbildung 7.9 abgelesen werden. Dargestellt ist hier die zeitliche Ableitung der Oszillatorfrequenz des Sensors bei Zugabe verschiedener Konzentrationen und anschließendem Spülen mit reiner synthetischer Luft. Aus der Konzentrationsunabhängigkeit der Diffusionskonstante folgt, daß die Frequenzänderung des Sensors bei Zugabe eines Testgases proportional zur Konzentration ist. Dies ist bei den Desorptionszyklen gut erfüllt. Bei der Absorption treten, bedingt durch die Gasgenerierung, vor allem bei kleinen Konzentrationen große Abweichungen von der Linearität auf.

Aus Abbildung 7.9 kann auch gefolgert werden, daß es bei der Bestimmung der Konzentration eines bestimmten Analyten nicht unbedingt notwendig ist, den gesamten Diffusionsprozeß abzuwarten und dann aus dem Frequenzhub die Konzentration zu berechnen. Wegen der Konzentrationsunabhängigkeit der Diffusionskonstante kann die Konzentration auch aus der Steigung des Sensorsignals bestimmt werden. Bei abrupten Konzen-

trationsänderungen kann daher die Detektionszeit des Sensors noch erheblich reduziert werden.

7.4 Einfluß der Schichtdicke und der Frequenz

Neben in Bezug auf den Verteilungskoeffizienten optimal gewählten Sensorfilmen, bedürfen auch die physikalischen Parameter wie die Schichtdicke und die Frequenz einer Optimierung. Um den Einfluß der Schichtdicke zu untersuchen, wurde ein OFW-Sensorbauteil (iq-318-440-870) mit insgesamt sechs verschieden dicken Polyisobutylen-Filmen beschichtet (30 nm, 55 nm, 70 nm, 100 nm, 130 nm, 300 nm) und hinsichtlich Sensitivität, Dämpfungsänderung, Signalrauschen und Detektionsgrenze untersucht. Die Schichtdicke wurde aus der Frequenzverschiebung des Bauteils unter Vernachlässigung elastischer Größen berechnet. Jeder Sensor wurde dem gleichen Konzentrationsprofil ausgesetzt und die dabei auftretende Phasen- und Dämpfungsänderung mit dem Netzwerkanalysator gemessen. Die Konzentration variierte zwischen 200 ppm bis 2000 ppm Toluol in Schritten von 200 ppm. Für alle Schichtdicken wurde eine lineare Abhängigkeit der Phase von der Konzentration beobachtet. Trägt man den gemessenen Phasenhub über die Konzentration auf und fittet diese mit einer Geraden an, so ist die Steigung der Geraden ein Maß für die Sensitivität des Sensors. Die Ergebnisse sind im linken Teilbild in Abbildung 7.10 dargestellt.

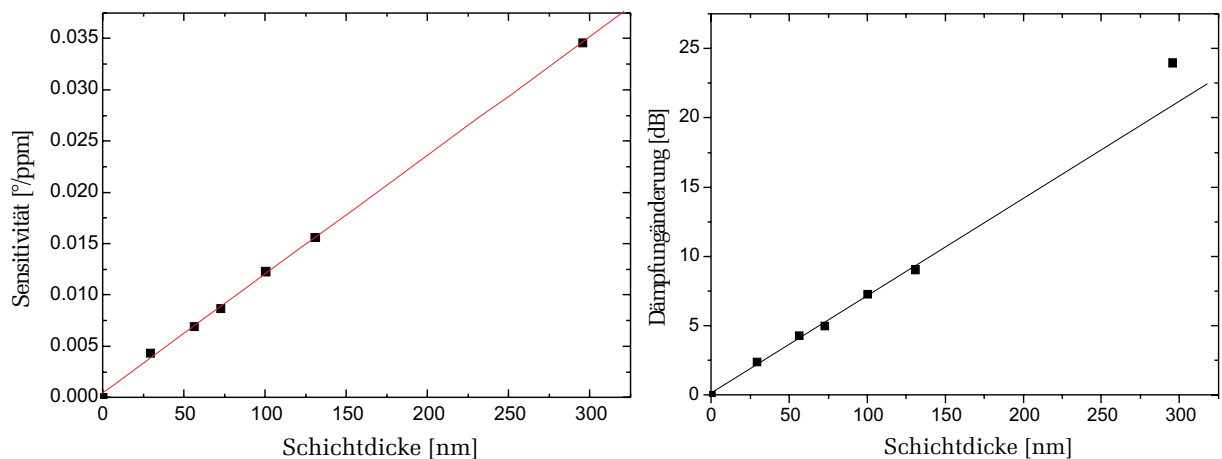


Abbildung 7.10: **Links:** Gemessene Sensitivität eines Sensors als Funktion der Schichtdicke. **Rechts:** Änderung der Einfügungsdämpfung für unterschiedlich dicke Polymerfilme.

Wie aus der Theorie (Gleichung 4.34) zu erwarten ist, hängt die Sensitivität linear von der Dicke des Polymerfilms ab. Für die ersten fünf Meßpunkte, für die man nach Abbildung 4.8 ein akustisch dünnes Verhalten annehmen kann, wurden die Daten durch eine Gerade angefitet. Aber auch der dickste Film mit 300 nm, für den man bereits ein akustisch dickes Verhalten erwartet, wird sehr gut durch die Ausgleichsgerade wiedergegeben. Im rechten Teilbild ist die Änderung der Einfügungsdämpfung durch die Beschichtung als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Auch hier wurden wieder die ersten fünf Daten durch eine Gerade angefitet. Für die dünnen Filme ist wie erwartet die Linearität gut erfüllt.

Der 300 nm dicke Film zeigt dagegen einen überproportionalen Anstieg der Dämpfung. Daraus kann bereits geschlossen werden, daß es für die Sensorik eine optimale Schichtdicke gibt: Die Sensitivität hängt im untersuchten Bereich linear von der Schichtdicke ab. Das Rauschen, das unmittelbar mit der Dämpfung verknüpft ist, zeigt dagegen ab einer bestimmten Schichtdicke einen überproportionalen Anstieg. Abbildung 7.11 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

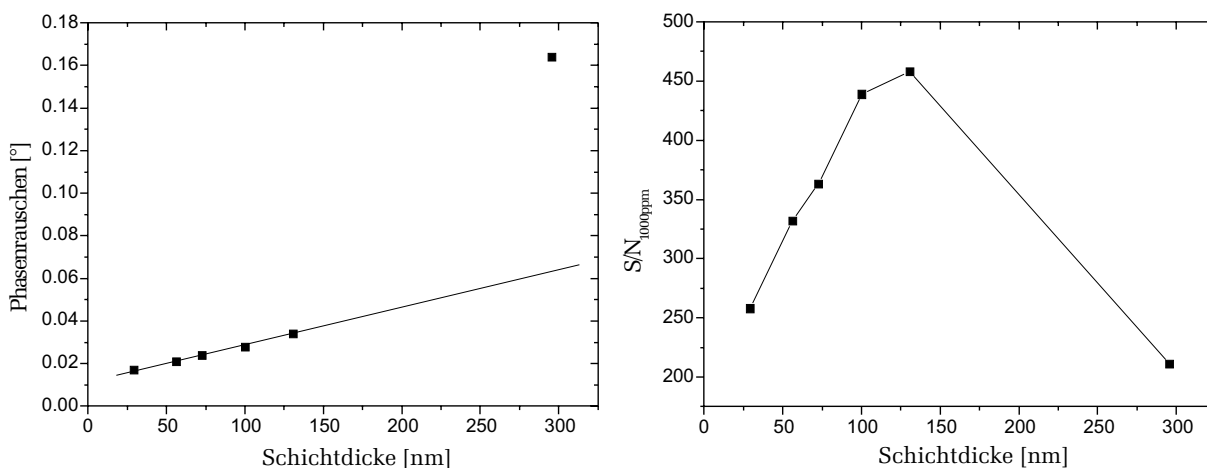


Abbildung 7.11: **Links:** Gemessenes Phasenrauschen des Sensors für unterschiedliche Schichtdicken. **Rechts:** Berechnetes Signal zu Rauschverhältnis bei einer Konzentration von 1000 ppm Toluol.

Im linken Bild ist das gemessene Phasenrauschen des Sensors aufgetragen. Wie aus den Dämpfungsmessungen zu erwarten ist, weist der dickste Film ein sehr hohes Rauschen auf. Für die Sensorik ist nicht die Sensitivität, sondern das Signal zu Rausch Verhältnis entscheidend. Dieses ist im rechten Bild dargestellt. Das Signal zu Rausch Verhältnis wurde hier aus dem Phasenhub bei Zugabe von 1000 ppm Toluol, dividiert durch das gemessene Phasenrauschen bei der jeweiligen Filmdicke berechnet.

Analoge Messungen wurden auch mit einem Polyepichlorhydrin-Film durchgeführt (Bauteil iq-395-220-1100). Um zusätzlich noch den Einfluß der Beschichtungsmethode auf das Signal zu Rausch Verhältnisses zu untersuchen, wurden die Messungen sowohl mit einem schleuderbeschichteten Film als auch mit einem sprühbeschichteten Film durchgeführt.

In Abbildung 7.12 sind die Messungen des Signal zu Rausch Verhältnisses für beide Beschichtungsmethoden dargestellt. Die Meßwerte beziehen sich auf eine Gaskonzentration von 1000 ppm Toluol in synthetischer Luft. Vergleicht man beide Messungen so fällt auf, daß die Meßwerte bei dem sprühbeschichteten Sensor viel stärker streuen als bei dem schleuderbeschichteten Film. Die Ursache hierfür ist wohl auf die mangelhafte Reproduzierbarkeit der Sprühtechnik zurückzuführen. Die Topographie des Polymerfilms hängt bei dieser Methode besonders empfindlich vom Abstand des Bauteils von der Sprühpistole ab. Schon kleine Änderungen des Abstands können zu starken Strukturänderungen des Films führen⁸. Auf diesen Grund sind vermutlich die beiden „Ausreißer“ bei einer mittleren

⁸Für die Sprühbeschichtung wurde das Polymer in Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Lösungsmittel besitzt einen relativ geringen Siedepunkt. Durch die Verwendung eines Lösungsmittels mit einem höheren Siedepunkt, sollte sich die Reproduzierbarkeit der Polymerfilme verbessern lassen.

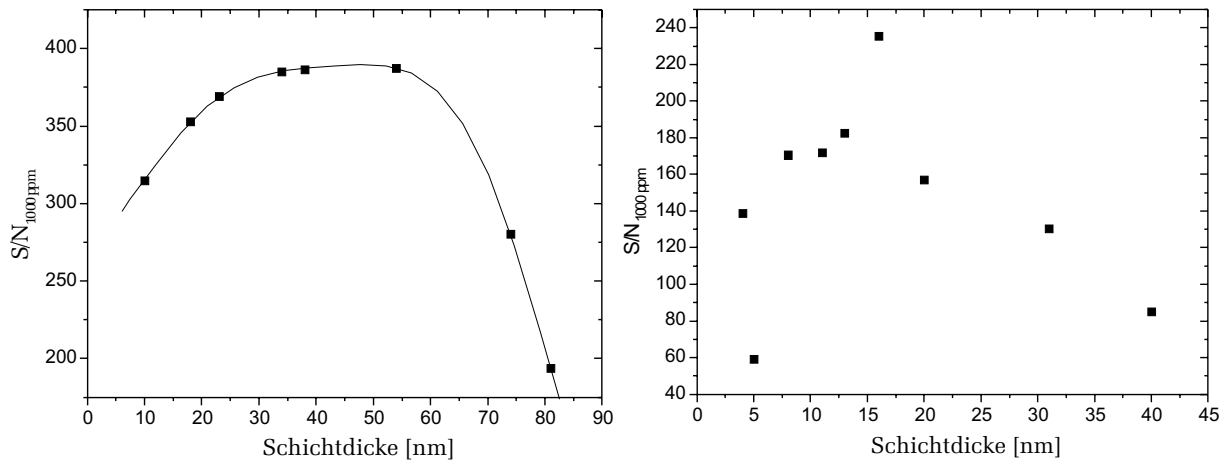


Abbildung 7.12: **Links:** Gemessenes Signal zu Rausch Verhältnis eines schleuderbeschichteten Sensors für unterschiedliche Schichtdicken. **Rechts:** Analoge Messung für einen sprühbeschichteten Film. Die Testgaskonzentration betrug 1000 ppm Toluol in synthetischer Luft.

Schichtdicke von 5 nm und 16 nm zurückzuführen. Sieht man von diesen beiden Meßwerten ab, so kann man auch bei dem sprühbeschichteten Film einen Schichtdickenbereich feststellen, bei dem das Signal zu Rausch Verhältnis maximal wird. Noch deutlicher ist dieser Bereich beim schleuderbeschichteten Film im linken Teilbild in Abbildung 7.12 zu erkennen. Beim schleuderbeschichteten Film liegt das Optimum im Bereich von 40 nm bis 60 nm. Die durch den Polymerfilm bedingte Änderung der Einfügungsdämpfung beträgt dabei ungefähr 9,5 dB bis 10,5 dB. Beim sprühbeschichteten Film ist die optimale Schichtdicke deutlich kleiner. Das Optimum liegt bei etwa 15 nm mit einer Filmdämpfung von rund 10 dB.

Die exakten, optimalen Schichtdicken können aus diesen wenigen Datenpunkten natürlich nicht abgeleitet werden. Zudem sind vor allem die Messungen mit dem sprühbeschichteten Film stark fehlerbehaftet. Allerdings kann wohl mit Sicherheit gefolgert werden, daß es eine optimale Schichtdicke gibt. Offenbar hängt diese von der Dämpfung des Polymerfilms ab. Bei den Messungen mit Polyepichlorhydrin beträgt die Dämpfung im Optimum, unabhängig von der Beschichtungstechnik, etwa 10 dB. Bei der Messung mit dem Polyisobutylfilm (Abbildung 7.11) kann man aufgrund der geringen Anzahl von Meßpunkten keine genauen Aussagen machen. Allerdings muß die optimale Dämpfung größer oder gleich dem gemessenen Maximum von 9,5 dB sein (siehe Abbildung 7.10 rechts).

Neben der Schichtdicke hängt das Signal zu Rausch Verhältnis auch von der verwendeten Beschichtungsmethode ab. Vergleicht man die Messungen des sprühbeschichteten Film und des schleuderbeschichteten Film, so fällt auf, daß letztere ein deutlich höheres Signal zu Rausch Verhältnis aufweist. Bei beiden Messungen beträgt die Dämpfung bei der optimalen Schichtdicke etwa 10 dB. Allerdings ist der schleuderbeschichtete Film ungefähr dreimal so dick wie der sprühbeschichtete Film. Dies führt zu einer deutlich höheren Sensitivität und damit auch zu einem entsprechend höheren Signal zu Rausch Verhältnis. Die Ergebnisse aus den Schichtdickenuntersuchungen entsprechen auch den Überlegungen aus Kapitel 5.1.1. Die dort durchgeführte Maximierung der effektiven Güte eines OFW-Bauteils hatte ergeben, daß das Rauschen minimal wird, wenn die Dämpfung und die

Laufzeit der Welle in einer bestimmten Relation zueinander stehen.

Neben der Schichtdicke wurde auch der Einfluß der Frequenz auf die Sensoreigenschaften untersucht. Da ein konventionelles OFW-Bauteil wegen seiner geringen Bandbreite, kaum eine Variierung der Frequenz zuläßt, wurden die Messungen mit dem Multimodenbauteil bn-109-44-312 durchgeführt (ca. 30 nm PIB). Dieser OFW-Sensor kann neben der Grundmode bei 109 MHz auch auf den ersten drei ungeraden höheren Harmonischen betrieben werden. Somit konnte ein Frequenzbereich von etwa 100 MHz bis 700 MHz untersucht werden.

Der Sensor wurde analog zu den Schichtdickentests einer Konzentration von 200 ppm bis 2000 ppm Toluol in synthetischer Luft ausgesetzt. Aus der mit dem Netzwerkanalysator gemessenen Phasenänderung bei der jeweiligen Frequenz wurde dann die Sensitivität bestimmt. Die Ergebnisse können Abbildung 7.13 entnommen werden.

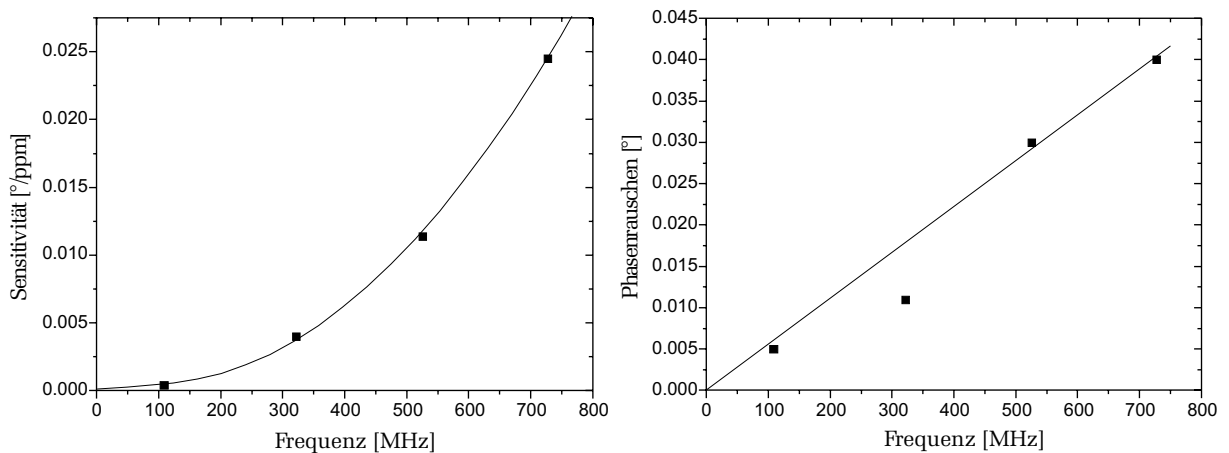


Abbildung 7.13: **Links:** Gemessene Sensitivität eines mit ca. 30 nm Polyisobutylene beschichteten Sensors für unterschiedliche Frequenzen. Die durchgezogene Linie entspricht dem quadratischen Verlauf, wie sie durch die Theorie beschrieben wird. **Rechts:** Entsprechendes Phasenrauschen des Sensors.

Das linke Bild zeigt die gemessene Sensitivität als Funktion der Frequenz. Die Daten wurden durch ein Polynom zweiten Grades (durchgezogene Linie) angefitet. Trägt man die vier Meßwerte zusätzlich noch im doppeltlogarithmischen Maßstab über die Frequenz auf und fitet eine Gerade an, so erhält man für die Steigung der Regressionsgeraden ein Wert von 2,09. Die aus der Theorie (4.34) vorhergesagte quadratische Abhängigkeit des Phasensignals von der Frequenz kann also, zumindest für diese vier Meßpunkte, relativ gut bestätigt werden. Im Bild rechts ist das entsprechende Phasenrauschen dargestellt. Dieses kann zumindest in erster Näherung durch ein lineares Verhalten beschrieben werden. Auffällig ist aber die starke Abweichung der ersten Harmonischen bei ungefähr 300 MHz. Die Ursache hierfür kann auf die elektrische Anpassung zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu allen anderen Moden konnte die Impedanz des Bauteils für die erste Harmonische optimal an die Impedanz von $50\ \Omega$ des Netzwerkanalysators angepaßt werden. Die Fehlanpassung aller anderen Moden führt daher zu einer erhöhten Einfügungsdämpfung und damit zu einem zusätzlichem Rauschen. Nimmt man also in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit der Dämpfung von der Frequenz an, und zeigt die Sensitivität im

untersuchten Frequenzbereich eine quadratische Abhängigkeit, so kann daraus gefolgert werden, daß hochfrequente Sensoren eine deutlich kleinere Nachweisgrenze besitzen. So ist z.B. die Sensitivität der Mode bei 700 MHz um einen Faktor 6,1 größer als die entsprechende Sensitivität des Sensors bei 300 MHz, das Rauschen vergrößert sich aber nur um das 3,6-fache. Das Signal zu Rausch Verhältnis ist also bei der höheren Frequenz fast doppelt so groß wie bei 300 MHz.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch von Dickert et al. [69] mit unterschiedlichen Bauteilen bei Frequenzen zwischen 80 MHz und 1 GHz durchgeführt. Auch hier hat sich gezeigt, daß die durch eine Frequenzerhöhung bewirkte Zunahme der Sensitivität deutlich größer ist, als die entsprechende Zunahme des Rauschens.

7.5 Stabilität der Sensorbeschichtungen

Eines der wichtigsten Anforderungen an einen chemischen Sensor ist dessen Langzeitstabilität. Diese wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen wird die Langzeitstabilität durch Alterungsprozesse des Oberflächenwellen-Bauteils selbst, insbesondere durch die Oxidation der Fingerstrukturen der Schallwandler beeinflusst. Dieser Effekt kann aber durch eine entsprechende Passivierung oder durch Verwendung von inneren Metallelektroden weitgehend unterdrückt werden. Zum anderen hängt die Stabilität des Sensors besonders sensitiv von Instabilitäten des Polymerfilms ab. Neben eventuellen chemischen Wechselwirkungen des Polymers mit aggressiven Spurenstoffen in der Umgebungsluft (Ozon, Stickoxide), hängt die Stabilität der Filmmaterialien auch besonders von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substrat/Polymer-Grenzfläche ab. Als besonders kritisch erwies sich dabei das Haftvermögen des Films auf dem Quarz-Substrat.

Abbildung 7.14 dokumentiert die Instabilität eines ca. 100 nm dicken schleuderbeschichteten Polyisobutylenfilms auf einem Quarz-Substrat. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen entstanden über einen Zeitraum von 14 Tagen. Das Bild links oben (400-fache Vergrößerung) zeigt den Film direkt nach der Beschichtung. Um den Film besser vom Substrat hervorzuheben wurde der Film angeritzt. Rechts daneben der Film nach fünf Tagen (200-fache Vergrößerung). Deutlich zu erkennen ist die beginnende Entnetzung⁹ des Polymers in Form von Löchern. Die Größenskala kann aus den 2 μm breiten IDT-Fingern abgeschätzt werden. Demnach haben die Löcher einen Durchmesser von etwa 10 μm bis 50 μm . Das Bild links unten zeigt den Film nach neun Tagen. Die Anzahl der Löcher hat deutlich zugenommen. Nach 14 Tagen, im Bild rechts unten dargestellt, ist der Film schließlich völlig entnetzt. Auffällig ist dabei, daß die Entnetzung des Films im Bereich der Aluminiumfläche (heller Bereich an der rechten Bildkante) noch nicht so weit fortgeschritten ist wie im Bereich des Quarz-Substrats. Zudem ist der Durchmesser der Löcher kleiner als die Löcher, die sich auf der Quarz-Oberfläche ausbilden.

Die Ursache für die Entnetzung des Polymerfilms konnte auf eine nicht ausreichende Reinigung der Substrate vor der Beschichtung zurückgeführt werden. Die Oberfläche der Bauteile ist bedingt durch den Herstellungsprozeß und die Lagerung unter Atmosphären-

⁹Entnetzung bezieht sich hier nicht auf den Vernetzungsgrad der Molekülketten. Der Begriff soll lediglich auf die Struktur des Films hinweisen, die Ähnlichkeit mit einem Netz hat.

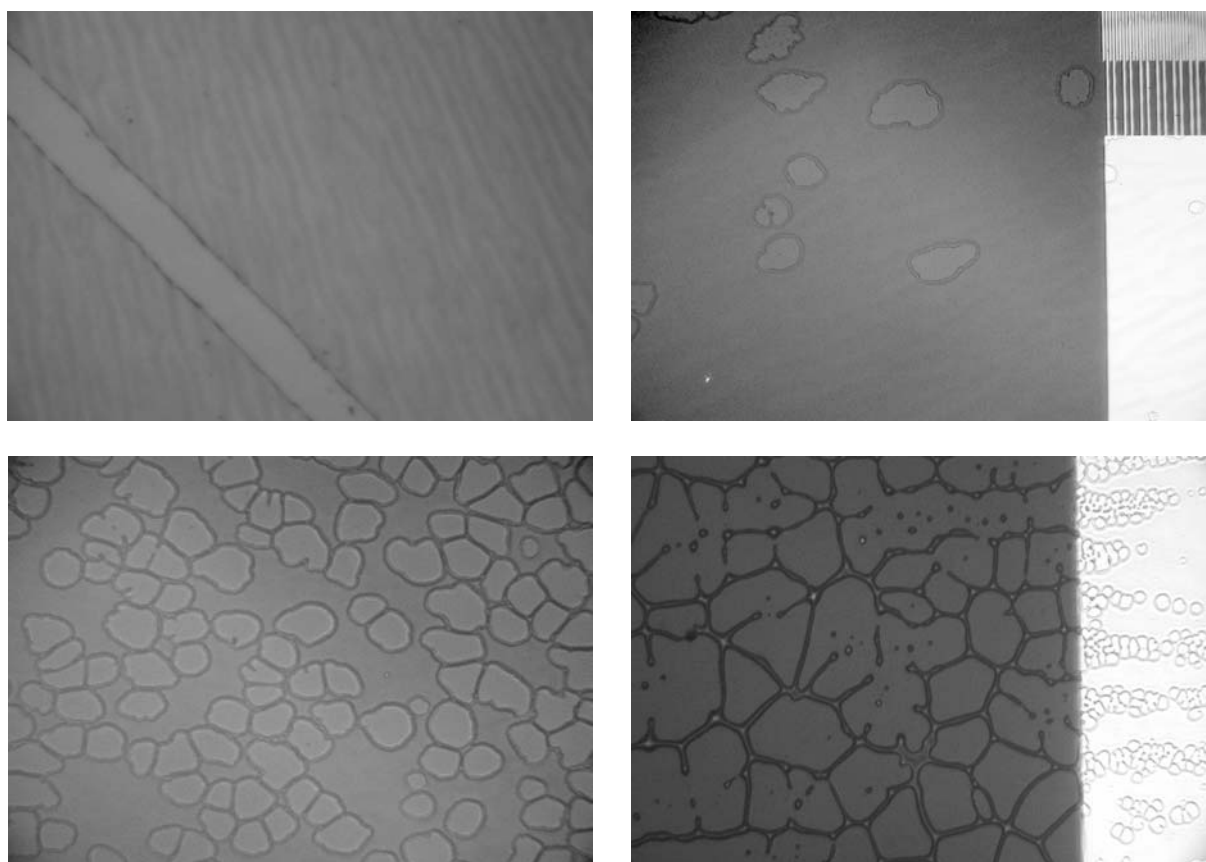


Abbildung 7.14: **Von links oben nach rechts unten:** 100 nm dicker PIB-Film direkt nach der Beschichtung, nach 3 Tagen, nach 9 Tagen, nach 14 Tagen.

luft mit unterschiedlichen Verunreinigungen exponiert. Um diese zu entfernen werden die Bauteile vor der Beschichtung naßchemisch gereinigt. Offenbar ist dieser Prozeß nicht ausreichend, da die dabei verwendeten Lösungsmittel die Verunreinigungen nur verdünnen. Nach dem Verdunsten bzw. dem Abblasen des Lösungsmittels kann so auf dem Substrat noch eine dünne Schicht von Verunreinigungen zurückbleiben. Abhilfe brachte ein zusätzlicher Reinigungsschritt mit Hilfe eines Plasmareinigers (Fa. Europlasma, Hameln). Dabei wird in einem spezielles Prozeßgas (Sauerstoff) ein Plasma gezündet. Die Reinigungswirkung ist vor allem auf die im Plasma entstehenden energiereichen Sauerstoffradikale und auf elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich zurückzuführen [70]. Dadurch können Verschmutzungen in Form von Kohlenwasserstoffen aufgebrochen werden. Als Endprodukte entstehen dabei vor allem Kohlendioxid und Wasser, die durch Abpumpen aus der Prozeßkammer entfernt werden, so daß keine erneute Anlagerung von Fremdstoffen an der Substratoberfläche stattfindet.

Mit den so behandelten Sensoren konnte die Langzeitstabilität deutlich gesteigert werden. Abbildung 7.15 zeigt eine Messung der Sensitivität über einen Zeitraum von mehreren Wochen. Dazu wurden zwei Bauteile sowohl naßchemisch gereinigt als auch plasmagereinigt und anschließend mit einem PIB b.z.w PECH- Film schleuderbeschichtet. Zunächst wurde über einen Zeitraum von drei Wochen die Sensitivität der Sensoren auf Toluol in synth. Luft bestimmt. Danach wurden die Bauteile ohne Beprobung über einen Zeitraum

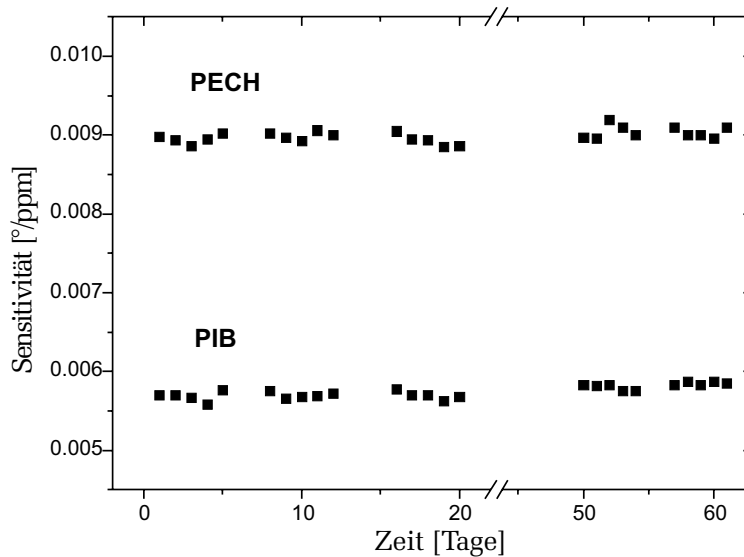


Abbildung 7.15: *Sensitivität zweier unterschiedlich beschichteten Sensoren über einen Zeitraum von etwa neun Wochen. Zur Bestimmung der Sensitivität wurden die Sensoren bei jeder Messung mit Konzentration von 500 ppm bis 2000 ppm Toluol beprobt. Die Lagerung der Bauteile erfolgte unter Umgebungsluft.*

von ca. vier Wochen unter Umgebungsluft gelagert. Anschließend erfolgte eine erneute Messung der Sensitivität über zwei Wochen. Wie man der Abbildung entnehmen kann, ist die Sensitivität beider Sensoren über einen Zeitraum von neun Wochen stabil. Auch im Lichtmikroskop konnte keine merkliche Veränderung des Polymerfilms in Form von Löchern festgestellt werden. Die Plasmareinigung ist also eine zuverlässige Methode die Langzeitstabilität der Sensoren deutlich zu erhöhen.

7.6 Vergleich der Meßmethoden

Um zu überprüfen ob das Konzept des induktiv gekoppelten Oszillators zu ähnlichen Ergebnissen führt, wie sie mit konventionellen induktiven „Eintor“-Bauteile erreicht werden, wurden verschiedene Vergleichsmessungen durchgeführt. Bei allen folgenden Messungen wurde ein mit ungefähr 50 nm Polyisobutylene beschichteter Sensor stufenweise einer Konzentration von 200 ppm bis 2000 ppm in Schritten von 200 ppm ausgesetzt. Die Temperatur des Sensors wurde auf 25°C eingestellt. Zunächst wurden Phasenmessungen an einem induktiv gekoppelten „Eintor“-Bauteil durchgeführt. Dabei wurde eine Sensitivität von 0.007°/ppm und ein Phasenrauschen von 0,017° gemessen. Zur Bestimmung des Detektionslimit eines Sensors geht man davon aus, daß Signale die dreimal so groß sind wie das Rauschen, noch signifikant detektierbar sind. Somit ergibt sich für diese Messung ein Detektionslimit von 7 ppm Toluol.

Analoge Messungen wurde auch mit dem „Zweitör“-Bauteil iq-318-320-430 durchgeführt. Dabei wurde mit dem gleichen Bauteil und unter gleichen Bedingungen, zum einen die Phasenänderung mit dem Netzwerkanalysator und zum anderen die Frequenzänderung in einer Oszillatorschaltung gemessen. Das Frequenzrauschen im Oszillatorbetrieb beträgt 4 Hz (rel. Rauschen: $1,3 \times 10^{-8}$). Für das Phasenrauschen wurde ein Wert von 0,025° gemessen. Wegen $\Delta f = (\Delta \phi / \phi) f$ entspricht letzteres einem Frequenzrauschen von rund 26,5 Hz. Die Messung mit dem Netzwerkanalysator weist also ein 7-fach höheres Rauschen auf, als die entsprechende Messung im Oszillatorbetrieb. Die Ursache hierfür ist

auf das Meßprinzip zurückzuführen. Während der Netzwerkanalysator aufgrund der zeitintensiven Fouriertransformation innerhalb eines Zeitraums von ungefähr 5 Sekunden nur einen Meßwert aufnehmen kann, mißt der Frequenzzähler kontinuierlich. Desweiteren wird beim Oszillatorbetrieb nicht nur die Temperatur des OFW-Bauteils, sondern auch die gesamte Oszillatorelektronik geregelt, so daß das Rauschen der Elektronik zusätzlich noch verringert wird.

Berechnet man für diese Messungen das Detektionslimit, so erhält man im Oszillatorbetrieb ein Wert von 2 ppm Toluol. Bei der Verwendung des Netzwerkanalysators vergrößert sich die Nachweisgrenze aufgrund des höheren Rauschens auf 14 ppm.

Das Konzept des induktiv gekoppelten Oszillators eignet sich demnach hervorragend für die Gassensorik mit polymerbeschichteten OFW-Bauteilen. Neben dem geringen Rauschen zeichnet sich dieses Prinzip zusätzlich durch den geringen elektronischen Aufwand aus. Weiterhin konnte mit der damit verbundenen Miniaturisierung auch die Mobilität des Sensorsystems verbessert werden, so daß nun auch Messungen außerhalb des Labors möglich sind.

Meßmethode	relative Sensitivität	relatives Rauschen	Detektionslimit
cw-Frequenz	$3,1 \times 10^{-8}$ 1/ppm	$1,4 \times 10^{-9}$	0,13 ppm
Phase	$3,6 \times 10^{-8}$ 1/ppm	4×10^{-8}	3,3 ppm
D-MK	$7,5 \times 10^{-7}$ 1/ppm	$9,6 \times 10^{-8}$	0,4 ppm
AVR	$3,2 \times 10^{-7}$ 1/ppm	$5,9 \times 10^{-8}$	0,6 ppm

Tabelle 7.7: Gegenüberstellung von Sensitivität, Rauschen und Detektionslimit bei unterschiedlichen Meßmethoden. Die Abkürzung cw (continues wave) bezieht sich auf den kontinuierlichen Einmoden-Oszillator. D-MK steht für die Modenkopplung mit einer Diodenschaltung und AVR für die Modenkopplung mit einem untersteuerten Verstärker und zusätzlicher automatischer Verstärkungsregelung. Das Bauteil wurde bei jeder Messung mit Toluol in synthetischer Luft (500 ppm bis 2000 ppm) beprobt. Die relative Sensitivität wurde aus der Steigung der Konzentrationsabhängigkeit des Meßsignals bestimmt und auf den Wert der Grundlinie normiert. Das Rauschen berechnet sich aus der Standardabweichung von 30 Datenpunkten der Grundlinie.

Auch mit dem modengekoppelten Oszillator wurden Vergleichsmessungen durchgeführt. Dazu wurde das gebondete Bauteil bn-218-40-938 mit einem sprühbeschichteten PECH-Film verwendet. Die Sensitivität wurde sowohl mit dem Netzwerkanalysator als auch durch Frequenzmessung im cw-Betrieb bestimmt und mit entsprechenden Messungen im modengekoppelten Betrieb verglichen. Für die Modenkopplung wurden zwei verschiedene elektronische Schaltungen verwendet. Der eine Aufbau besitzt eine Diodenschaltung als Nichtlinearität (D-MK), der zweite nutzt die nichtlineare Kennlinie eines untersteuerten Verstärkers aus und besitzt zusätzlich noch eine automatische Verstärkungsregelung (AVR). Der genaue Aufbau kann Kapitel 5.3 entnommen werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 7.7 zusammengefaßt.

Vergleicht man die Daten, so fällt zunächst auf, daß das Detektionslimit bei allen Messungen sehr klein ist. Abgesehen von der Phasenmessung liegt die Nachweisgrenze bei allen Messungen im ppb-Bereich! So beträgt z.B. das Detektionslimit bei der Messung

der cw-Frequenz 130 ppb. Dieser Wert ist etwa um einen Faktor 15 kleiner als bei der zuvor diskutierten Messung mit dem „Zweiter“-Bauteil iq-318-320-430. Die Ursache hierfür kann vermutlich auf die hervorragenden Eigenschaften des verwendeten OFW-Bauteils zurückgeführt werden: Neben einer optimalen intrinsischen Impedanz von fast 50 Ω , beträgt die Einfügungsdämpfung bei diesen Bauteilen nur 9 dB (ohne Schicht). Zusätzlich wurde bei der Beschichtung darauf geachtet, daß die Schicht eine optimale Dämpfung von ungefähr 9 dB besitzt (vergl. Kapitel 5.1.1).

Ein weiterer interessanter Punkt, der aus Tabelle 7.7 abgelesen werden kann, folgt aus dem Vergleich der Sensitivitäten. Eigentlich sollte man erwarten, daß alle Meßmethoden äquivalent sind, d.h. die relative Sensitivität unabhängig von der Meßtechnik ist. Für die Messung der cw-Frequenz und der Phase ist dies gut erfüllt. Große Abweichungen treten aber im modengekoppelten Betrieb auf. So ist bei der AVR-Schaltung die Sensitivität um einen Faktor 10 und bei der Diodenschaltung um einen Faktor 24 größer, als bei den entsprechenden „kontinuierlichen“ Messungen.

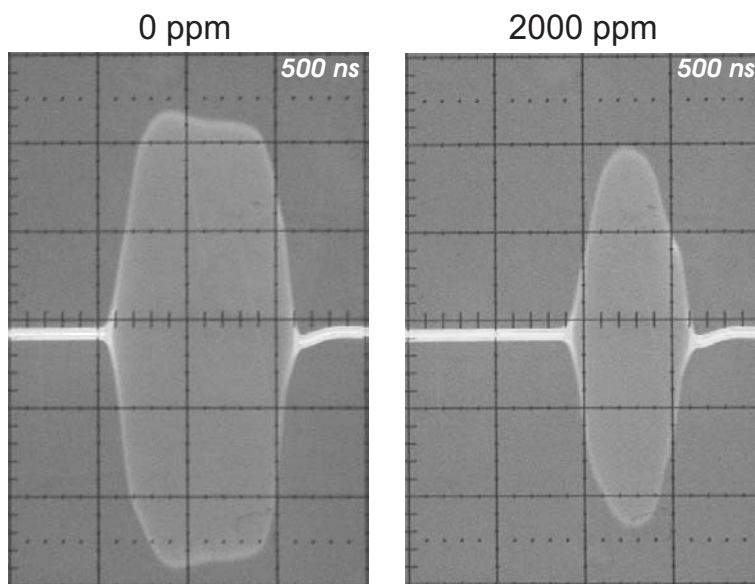


Abbildung 7.16: *Abhängigkeit der Pulsform (AVR-Schaltung) von der Testgaskonzentration. Im rechten Bild wurde eine Testgaskonzentration von 2000 ppm Toluol in synthetischer Luft zugegeben. Dadurch werden die Pulse schmaler und auch die Symmetrie ändert sich.*

Die genaue Ursache hierfür ist zur Zeit noch nicht eindeutig geklärt. Allerdings konnte anhand weiterer Messungen festgestellt werden, daß die Pulsfrequenz auch von der Form der Pulse abhängt. Die Pulsform, insbesondere die Breite und die Symmetrie, kann durch Variierung des Arbeitspunktes der Nichtlinearität verändert werden. Diese Einstellungen wirken sich nun drastisch auf die Pulsfrequenz aus. Je breiter die Pulse sind, desto höher ist die Pulsfrequenz. Dies ist ein wichtiges Ergebnis zur Interpretation der Ursache für die gemessene große Sensitivität: *Die Pulsform hat Einfluß auf die Pulsfrequenz.* Um dieses Ergebnis nun zur Erklärung der hohen Sensitivität heranzuziehen, muß man berücksichtigen, daß die Pulsform auch von der Testgaskonzentration abhängt (Abbildung 7.16). Die durch das Testgas hervorgerufene Dämpfung führt zum einen zu einer Verringerung der Pulsbreite und zum anderen auch zu einer veränderten Pulssymmetrie. Dabei sind die auftretenden Dämpfungsänderungen gar nicht mal besonders groß. Bei Zugabe von 2000 ppm wurde z.B. eine Dämpfungsänderung von lediglich 0,9 dB gemessen. Diese Dämpfungsänderung reicht aber völlig aus, daß die Pulsamplitude so klein wird, daß

bei einer kritischen Einstellung der Nichtlinearität die Oszillation völlig zusammenbricht. Kleine Dämpfungsänderungen wirken sich also drastisch auf die Pulsform aus. Die durch die Dämpfung hervorgerufene Verringerung der Pulsbreite führt nun, wie oben diskutiert, zu einer zusätzlichen Abnahme der Oszillationsfrequenz. Der modengekoppelte Sensor ist also nicht allein massensensitiv sondern vor allem sensitiv auf Dämpfungsänderungen. Dies konnte durch weitere Messungen mit einer AVR-Schaltung bestätigt werden.

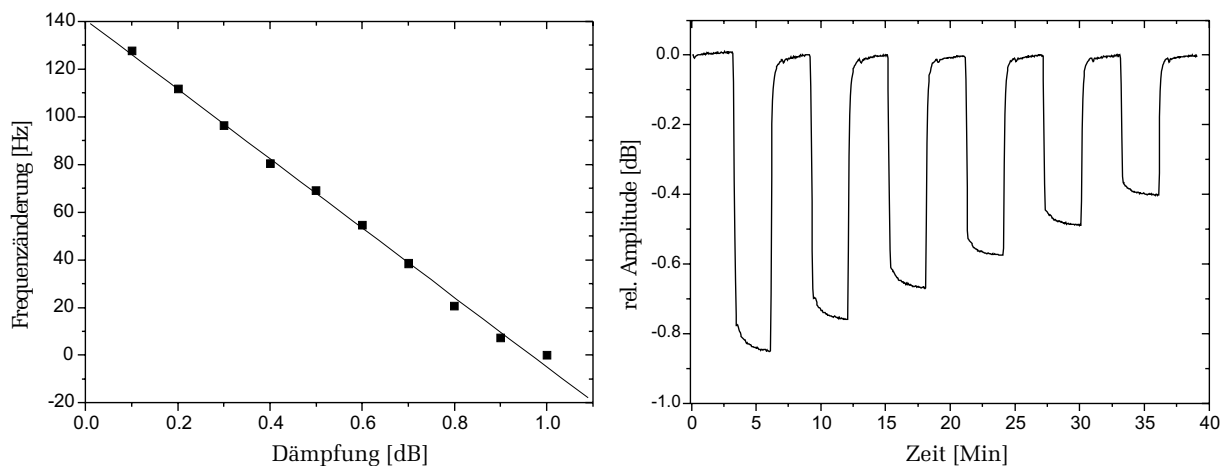


Abbildung 7.17: **Links:** Abhängigkeit der Pulsfrequenz einer AVR-Schaltung von der Kreisdämpfung. **Rechts:** Dämpfung des OFW-Bauteils bei unterschiedlichen Toluolkonzentrationen (2000 ppm bis 1000 ppm in Schritten von 200 ppm)

Abbildung 7.17 zeigt eine Messung der Pulsfrequenz bei Variierung der Kreisdämpfung mit einem zusätzlich in die AVR-Schaltung eingebauten Dämpfungsglied. Die Dämpfung wurde ausgehend von 1 dB in Schritten von 0,1 dB auf 0,1 dB reduziert und die dabei auftretende Änderung der Pulsfrequenz gemessen. Aus der Steigung erhält man eine Frequenzabhängigkeit von 146 Hz/dB. Aus dieser Eichkurve kann nun der dämpfungsbedingte Frequenzbeitrag des Sensorsignals abgeschätzt werden. Dazu wurde zunächst die Dämpfung des OFW-Bauteils bei unterschiedlichen Toluolkonzentrationen mit einem Netzwerkanalysator gemessen (Bild 7.17 rechts). Aus diesen Daten und zusammen mit der Steigung der Eichkurve, kann die Frequenzänderung des Bauteils und damit die Sensitivität berechnet werden, die allein durch die Dämpfung des Testgases verursacht wird. Für diese *dämpfungsbedingte* Sensitivität erhält man: $2,7 \times 10^{-7} \text{ ppm}^{-1}$. Dieser Wert ist fast identisch mit der gemessenen Sensitivität der AVR-Schaltung (Tabelle 7.7) von $3,2 \times 10^{-7} \text{ ppm}^{-1}$. Die Differenz von $5 \times 10^{-8} \text{ ppm}^{-1}$ kann auf den Massenbeitrag zurückgeführt werden. Ein Vergleich der Sensitivitäten der Phasen- bzw. Frequenzmessung, die ja im wesentlichen massensensitiv sind, bestätigt dies.

Wie bereits erwähnt wurde, können die Dämpfungsänderungen so groß sein, daß die Oszillation nicht mehr stabil ist und zusammenbricht. Um dies zu vermeiden wurde eine zusätzliche Elektronik (AVR-Schaltung) entwickelt, die die Dämpfungsänderung durch eine Verschiebung des Arbeitspunkts der Nichtlinearität zumindest teilweise ausgleichen soll. Somit wird auch verständlich, warum bei der Modenkopplung mit AVR die Sensitivität kleiner ist als bei der unregelmäßigen Schaltung mit einer Diode. Wegen der teilweise kompensierten Dämpfung ist die dämpfungsbedingte Frequenzänderung geringer.

Schließlich muß noch geklärt werden, warum die Pulsfrequenz so stark von der Pulsform bzw. von der Dämpfung abhängt. Da die Pulsfrequenz der inversen Verzögerungszeit des OFW-Bauteils entspricht, sollte man erwarten, daß die Frequenz f_P bei gegebener Laufstrecke l nur von der Schallgeschwindigkeit v abhängt¹⁰:

$$f_P = \tau^{-1} = \frac{l}{v} \quad (7.17)$$

Eine Änderung der Kreisdämpfung sollte sich aber nicht auf die Schallgeschwindigkeit des OFW-Bauteils auswirken. Somit bleibt also nur die Laufstrecke übrig. Auf den ersten Blick scheint dies absurd, denn die Laufstrecke ist ja durch die Geometrie des Bauteils fest vorgegeben. Allerdings muß man sich genau überlegen, wie die Laufstrecke zu definieren ist. Bei symmetrischen Pulsen kann man davon ausgehen, daß die Laufstrecke durch den Abstand der IDT-Mittelpunkte gegeben ist. Nun hat aber die Filmdämpfung nicht nur Einfluß auf die Pulshöhe, sondern auch auf die Symmetrie der Pulse. Läuft also ein Puls durch die Laufstrecke und wird aufgrund einer Sensorreaktion gedämpft, so kann dies zu einer Änderung der Pulssymmetrie führen (Abbildung 7.16). Dadurch wird sich aber der „Detektionsschwerpunkt“ des Empfangswandlers verschieben, so daß sich die effektive Laufstrecke verändern wird. Dämpfungsbedingte Veränderungen der Pulssymmetrie könnten also eventuell die starke Frequenzabhängigkeit des Sensors von der Pulsform erklären.

Mit den entwickelten elektronischen Schaltungen, insbesondere der automatischen Verstärkungsregelung, ist die Modenkopplung eine durchaus zuverlässige Technik für Sensorikanwendungen. Die um drei Größenordnungen kleinere Meßfrequenz, die Unempfindlichkeit gegenüber Modensprüngen und die zudem größere Sensitivität zeichnen dieses Meßprinzip aus. Allerdings ist die Nachweisgrenze zur Zeit noch um einen Faktor 3 bis 5 schlechter, als die konventionelle cw-Frequenzmessung. Die Ursache hierfür ist auf das Rauschen zurückzuführen. Diesbezüglich müssen in nächster Zeit noch weitere Anstrengungen unternommen werden, die Elektronik zu optimieren.

¹⁰Weitere Untersuchungen haben zudem gezeigt, daß dispersive Effekte ausgeschlossen werden können.

Kapitel 8

Messungen an Außenluft

Die im vorherigen Kapitel diskutierten Eigenschaften der entwickelten Sensoren haben gezeigt, daß deren Potential auch für praktische, nicht unter Laborbedingungen stattfindende Anwendungen ausreichen sollte. Um die Praxistauglichkeit zu untersuchen, wurden daher Messungen mit Außenluft durchgeführt. Messungen bei denen die synthetische Luft durch Raumluft als Trägergas ersetzt wurde, waren vielversprechend. Bei diesen Messungen lag die Nachweisgrenze von Toluol in Umgebungsluft (50 % rel. Luftfeuchtigkeit) bei ungefähr 20 ppm. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem MAK-Wert¹, der für Toluol bei 100 ppm liegt, so wird dieser deutlich unterschritten.

Um noch einen Schritt weiter zu gehen wurde untersucht, ob mit den entwickelten Sensoren, auch kleinste Konzentrationen organischer Lösungsmittel, wie sie zum Beispiel aufgrund des hohen Luftdurchsatzes in einem Digestorium auftreten könnten, detektierbar sind. Auf diese spezielle Anwendung und auf das dafür entwickelte Sensorsystem, soll in diesem Kapitel eingegangen werden.

8.1 Messungen im Digestorium

Am chemischen Institut der Universität Heidelberg werden in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Dr. W. Siebert, hochreine, insbesondere wasserfreie Lösungsmittel benötigt. Aus diesem Grund werden handelsübliche Lösungsmittel durch einen Destillationsprozeß „getrocknet“. Die gesamte Anlage ist in einem Digestorium aufgebaut. Beim Destillationsvorgang werden etwa 2 Liter des entsprechenden Lösungsmittels auf den Siedepunkt erhitzt. Die Sicherheitsmaßnahmen dieser Anlage umfassen eine Temperaturüberwachung sowie eine Füllstandsmessung. Ein Sensor der bei einem eventuellen Leck in der Anlage organische Lösungsmitteldämpfe nachweisen könnte ist nicht implementiert und wäre daher eine optimale Ergänzung.

Um die Eignung der OFW-Sensoren zur Luftüberwachung zu überprüfen, wurde in der Destillationsanlage ein Leck simuliert. Dazu wurde in einem geheizten Becherglas eine bestimmte Menge Toluol hineinpipettiert und in einem Zeitraum von etwa 15 Sekunden verdampft. Die Luft im Digestorium wurde mit einer Membranpumpe, die sich in einem Abstand von ungefähr 50 cm von der Toluolquelle entfernt befand angesaugt und der Luft-

¹MAK: Maximale Arbeitsplatz Konzentration

strom mit Hilfe eines Durchflußreglers zur Meßzelle geleitet. Der Volumenstrom betrug 0,6 l/min. Als Sensorbauteil wurde iq-395-440-1100, beschichtet mit einem ungefähr 70 nm dicken Polyisobutylenfilm verwendet. Abbildung 8.1 zeigt eine entsprechende Messung des Phasensignals über einen Zeitraum von 5,5 Stunden.

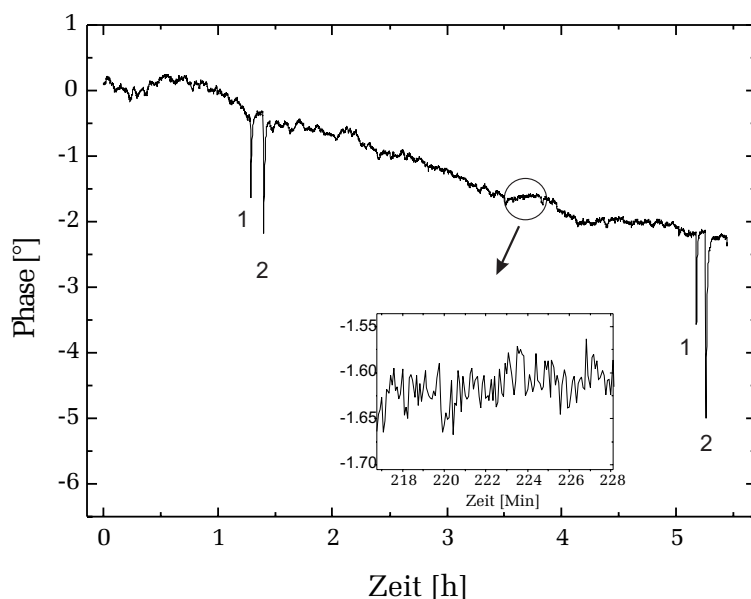


Abbildung 8.1: Messung des Phasensignals eines mit PIB beschichteten Sensors im Digestorium. Die mit „1“ markierten Auslässe zeigen das Sensorsignal beim Verdampfen von 1 ml Toluol. Bei den mit „2“ gekennzeichneten Bereiche wurde mit der doppelten Menge beprobt.

Zunächst fällt auf, daß das Sensorsignal trotz Temperierung nicht stabil ist. Über den hier betrachteten Zeitraum von 5,5 Stunden driftet das Phasensignal um $2,2^\circ$. Die Ursache hierfür könnte eventuell auf Veränderungen der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen sein. Das Sensorrauschen kann aus der Vergrößerung abgelesen werden. Aus der Standardabweichung erhält man gemittelt über einen Zeitraum von 10 Minuten ein Rauschen von $0,02^\circ$. Dieses entspricht etwa dem Sensorrauschen, wie es auch unter Laborbedingungen bei Verwendung von synthetischer Luft als Trägergas auftritt. Allerdings beobachtet man größere Schwankungen in einem Zeitraum von einigen Minuten mit Phasenänderungen von bis zu $0,3^\circ$, die unter Laborbedingungen nicht auftreten.

Insgesamt wurde bei dieser Messung viermal ein Leck simuliert. Bei den mit „1“ gekennzeichneten Änderungen des Phasensignals wurde jeweils 1 ml Toluol verdampft, bei „2“ die doppelte Menge. Es wurde also eine vergleichsmäßig hohe Konzentration freigesetzt. Trotzdem sind die gemessenen Phasensignale relativ zum Rauschen der Grundlinie klein. Wie hoch das Detektionslimit eines Sensors sein muß kann leicht abgeschätzt werden, wenn man das Verhältnis der freigesetzten Lösungsmittelmoleküle zur Gesamtzahl der Luftmoleküle berechnet: Angenommen, aufgrund eines kleinen Lecks verdampft pro Minute eine Lösungsmittelmenge von $0,1 \text{ cm}^3$. Für Toluol mit einem Molvolumen von $106,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ entspricht dies rund $9 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$. Der Luftdurchsatz im Digestorium beträgt typischerweise $400 \text{ m}^3/\text{h}$, bzw. bei einem Molvolumen von $22,4 \text{ l/mol}$, ca. 300 mol/min . Hieraus folgt unter Annahme einer optimalen Durchmischung, eine Gaskonzentration von 3 ppm. Dieser Wert kann bei Verwendung einer Oszillatorschaltung unter Laborbedingungen noch detektiert werden. An Umgebungsluft liegt dieser Wert aber weit außerhalb der Nachweisgrenze. Die starken Schwankungen der Grundlinie sowie die auftretende Drift machen eine Auflösung so kleiner Konzentrationen mit dieser Meßmethode unmöglich.

8.2 Zyklische Meßmethode

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Probleme lassen sich weitgehend unterdrücken, wenn man zyklisch, mit Hilfe einer zusätzlichen Anreicherungseinheit mißt. Dabei wird zwischen die Pumpe und der Meßzelle ein Adsorbermaterial eingefügt. Über einen gewissen Zeitraum t_s wird kontinuierlich Umgebungsluft angesaugt und durch den Anreicherer befördert. Dabei werden die in der Luft befindlichen Lösungsmittelmoleküle vom Adsorbermaterial adsorbiert. Anschließend erfolgt ein Heizzyklus, bei dem die Temperatur des Anreicherers möglichst rasch, in der Zeit t_h , auf einen bestimmten Wert erhöht wird. Die Temperaturerhöhung bewirkt die Desorption der während der Anreicherungszeit gesammelten Lösungsmittelmoleküle, so daß nach dem Ausheizen eine entsprechend hohe Konzentration der Meßzelle zur Verfügung gestellt wird. Ist c_0 die ursprüngliche Konzentration des Analyten in der Umgebungsluft, so erhöht sich diese nach dem Ausheizen um einen Faktor, der durch das Verhältnis der Sammelzeit zur Ausheizzeit t_s/t_h bestimmt wird. Allerdings muß man zusätzlich noch berücksichtigen, daß der Anreicherer, bedingt durch das Aufheizen und Abkühlen eine gewisse Totzeit besitzt. Für t_s ist also eine effektive Sammelzeit einzusetzen.

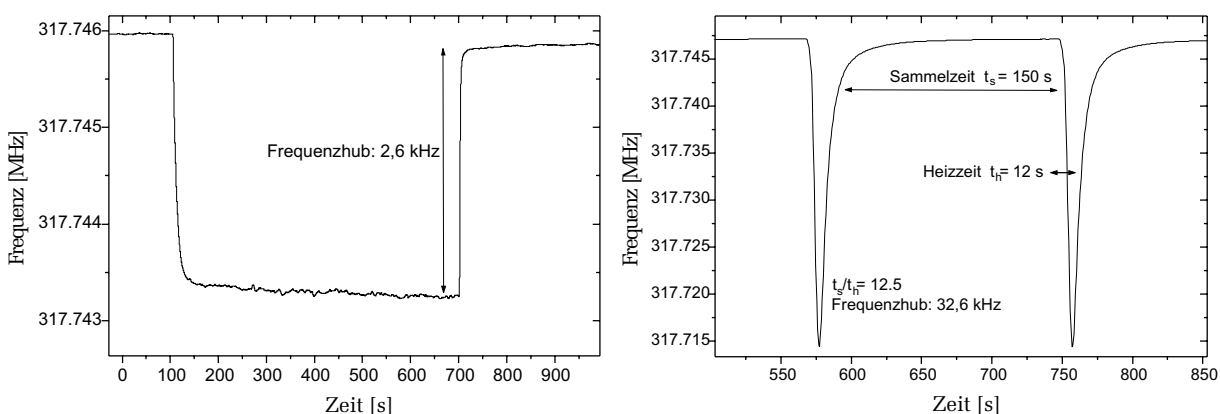


Abbildung 8.2: **Links:** Reaktion eines OFW-Oszillators bei Zugabe von 400 ppm Toluol. **Rechts:** Zyklische Meßmethode mit dem gleichen Bauteil und der gleichen Konzentration.

Abbildung 8.2 verdeutlicht das Prinzip der zyklischen Messung. Das linke Bild zeigt zunächst die konventionelle Messung mit einem Oszillator. Bei Zugabe von 400 ppm Toluol über einen Zeitraum von 10 Minuten ändert sich die Frequenz um 2,6 kHz. Im Bild rechts ist die zyklische Meßmethode mit einer zusätzlichen Anreicherungseinheit abgebildet. Die Toluolkonzentration wurde während der gesamten Messung auf 400 ppm eingestellt. Bei ungefähr 550 Sekunden wurde der Adsorber 12 Sekunden lang ausgeheizt. Dadurch desorbiert der zuvor gesammelte Analyt, so daß eine hohe Konzentration vorliegt. Die Frequenzänderung beträgt 32,6 kHz, ist also um einen Faktor 12,5 größer als bei der kontinuierlichen Messung. Nachdem sich der Adsorber abgekühlt hat, erfolgt dann der nächste Adsorptionsschritt.

Die gemessene Konzentration stimmt gut mit den eingestellten Zeiten überein. Ein Zyklus dauert 180 Sekunden. Die effektive Sammelzeit (Zykeldauer abzüglich Heizzeit und Totzeit) beträgt ungefähr 150 Sekunden. Daraus ergibt sich für das Verhältnis t_s/t_h ein

Wert von 12,5. Dies entspricht dem Verhältnis der gemessenen Frequenzänderungen bei der zyklischen Meßmethode und der kontinuierlichen Messung.

Variiert man zusätzlich noch den Volumenstrom, so kann die Konzentration noch weiter erhöht werden. Um möglichst viele Analytmoleküle im Anreicherer zu absorbieren, wählt man für die Anreicherung einen großen Volumenstrom V_s . Während des Ausheizens wird dann der Volumenstrom auf einen deutlich kleineren Wert V_h reduziert. Somit ergibt sich für die Konzentration des Testgases nach dem Ausheizen ein theoretischer Wert von:

$$c = c_0 \frac{V_s t_s}{V_h t_h}. \quad (8.1)$$

Beträgt z.B. der Volumenstrom während der Anreicherung $V_s=0,5$ l/min und beim Ausheizen $V_h=0,05$ l/min, bei einer Sammelzeit von $t_s=100$ s und einer Ausheizzeit von $t_h=10$ s, so erhöht sich dabei die Konzentration um das Hundertfache.

Neben einer deutlichen Konzentrationserhöhung weist die zyklische Meßmethode noch weitere Vorteile auf. Da sich das Sensorsignal während des Ausheizens innerhalb weniger Sekunden ändert, sind Driftprobleme vernachlässigbar. Das heißt auch, daß eine Temperierung des Sensorbauteils nicht mehr zwingend notwendig ist. Allerdings sollte man berücksichtigen, daß der Verteilungskoeffizient und damit die Sensitivität stark von der Temperatur abhängen (siehe Abbildung 7.5). Sollen quantitative Aussagen über die Konzentration gemacht werden, so müßte zumindest die Temperatur des Sensors gemessen werden und die Meßwerte entsprechend korrigiert werden.

8.3 Adsorptionsmittel

Das Adsorptionsmittel für die Anreicherung muß zahlreichen Anforderungen genügen [71]:

1. Das Adsorbermaterial muß chemisch beständig gegenüber aggressiven Luftinhaltsstoffen sein, sowie eine hohe Temperaturstabilität besitzen.
2. Nach dem Ausheizen müssen alle zuvor adsorbierten Stoffe vollständig eluiert sein.
3. Es muß eine ausreichend hohe Aufnahmekapazität aufweisen.
4. Das Adsorptionsmaterial sollte möglichst selektiv auf den nachzuweisenden Analyten sein. Störkomponenten, wie z.B. Wasser, sollten möglichst nicht adsorbiert werden.

Im Bereich der Technik, vor allem in der Gaschromatographie, finden sich zahlreiche Stoffe die diesen Anforderungen größtenteils genügen. Dazu zählen anorganische Adsorptionsmittel wie Molekularsiebe, Aluminiumoxid oder Kieselgel. Sie sind vor allem für die Anreicherung bestimmter Kohlenwasserstoffe geeignet. Eine weitere Klasse sind Adsorbermaterialien auf Kohlenstoffbasis (Aktivkohle, Carbopack), die auch für die Anreicherung von leichtflüchtigen Stoffen einsetzbar sind. Eine sehr große Gruppe von Adsorptionsmaterialien sind die porösen Polymere. Da sich die Eigenschaften dieser Materialien leicht durch Einbau polarer Monomere modifizieren lassen, erreicht man mit ihnen eine gewisse Selektivität für verschiedene Substanzklassen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem Messungen mit Aktivkohle und dem porösen Polymer Tenax TA durchgeführt. Dabei erwies sich letzteres Material besonders günstig zum Anreichern von hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Toluol. Tenax TA, chemische Bezeichnung 2,6-Diphenyloxid, besitzt eine relativ große spezifische Oberfläche von $35 \text{ m}^2/\text{g}$. Zudem ist es bis auf 350°C erwärmbar [72]. Was dieses Material aber besonders auszeichnet, ist seine geringe Affinität zu dem stets in der Umgebungsluft enthaltendem Wasser. Um die Aufnahmefähigkeit des Adsorptionsmittels für eine bestimmte Substanz zu quantifizieren, definiert man das sogenannte spezifische Durchbruchvolumen. Darunter versteht man die auf die Masse des Adsorptionsmittels bezogene Luftmenge, die benötigt wird, um einen bestimmten Analyten bei gegebener Temperatur durch das Adsorptionsmittel zu befördern und am Ende der Adsorptionszelle austreten zu lassen [71].

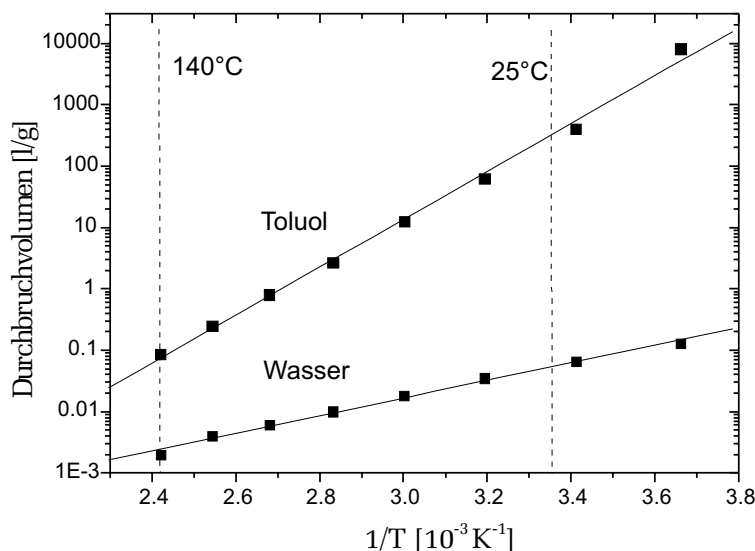


Abbildung 8.3: Spezifische Durchbruchvolumina von Tenax TA für Toluol und Wasser als Funktion der inversen Temperatur. Die Meßdaten wurden aus [72] entnommen.

Abbildung 8.3 zeigt die spezifischen Durchbruchvolumina von Tenax TA für Toluol und Wasser als Funktion der inversen Temperatur des Adsorptionsmittels. Vergleicht man die Werte der beiden Substanzen bei Zimmertemperatur (25°C), also bei der Temperatur bei der auch normalerweise die Anreicherung erfolgt, so ist das Durchbruchvolumen von Toluol um einen Faktor von rund 7000 größer, als das entsprechende Durchbruchvolumen von Wasser. Das heißt, daß die Verweilzeit von Wasser im Anreicherer deutlich kleiner ist als für Toluol. Die Adsorption von Toluol kann also bei einer angepaßten Sammelzeit und bei einem entsprechend eingestellten Volumenstrom, der größer sein muß als das Durchbruchvolumen von Wasser, um einige Größenordnungen höher sein als für Wasserdampf. Somit kann die Anreicherung von Wasser, die an Umgebungsluft als Störsubstanz vorliegt, gegenüber dem eigentlich nachzuweisenden Analyten unterdrückt werden. Eine weitere Reduzierung des Einflusses von atmosphärischen Wasserdampf auf das Sensorsignal, kann durch eine geeignete Wahl des Polymerfilms der Sensorbeschichtung erzielt werden. Hierfür bietet sich besonders Polyisobutylen an. Vergleicht man den Verteilungskoeffizienten dieses Materials für Wasser und Toluol (siehe Abbildung 7.1), so ist dieser nach Aussagen des LSER-Modells für Toluol, um einen Faktor von ungefähr 1900 größer als für Wasser. Somit stellen das Adsorptionsmittel Tenax TA und die Sensorbeschichtung Polyisobutylen eine optimale Kombination dar, um den Störeinfluß von Wasserdampf zu

minimieren. Allerdings wird sich an späterer Stelle noch zeigen, daß die Konzentration von Wasser in der Umgebungsluft viel zu hoch ist, um dessen Einfluß durch Auswahl optimaler Materialien vollständig zu unterdrücken.

8.4 Anreicherungseinheit

Bei der Konstruktion des Anreicherers müssen einige Punkte berücksichtigt werden. Um Totzeiten klein zu halten, sollte sich die Anreicherungseinheit in möglichst kurzer Zeit auf die notwendige Desorptionstemperatur aufheizen lassen. Zudem sollte dieser nach der Desorption möglichst rasch wieder abkühlen. Die zum Heizen notwendige Leistung sollte gering sein. Alle Materialien die mit der Luft und dem Adsorbermaterial in Berührung kommen, müssen inert (Glas, Edelstahl) sein.

Die ersten Versuche wurden mit einem mit dem Adsorptionsmittel gefüllten Glasrohr (Duranglas, $\varnothing=6\text{mm}$) durchgeführt, dessen Enden mit Glaswolle verschlossen wurden. Als Heizung diente ein um das Glasrohr spiralförmig gewickelter Heizdraht. Da Glas ein schlechter Wärmeleiter ist und von außen geheizt wurde, besaß diese Anordnung den Nachteil, daß zum raschen Aufheizen eine hohe Leistung von ungefähr 30 W benötigt wurde. Zudem wird das Glas mitaufgeheizt, wodurch sich sehr lange Abkühlzeiten von typischerweise einigen Minuten ergaben. Daraufhin wurde die Heizung nach innen, direkt in das Adsorbermaterial, verlegt. Allerdings brachte auch diese Anordnung nicht den gewünschten Erfolg, da beim schnellen Aufheizen das Adsorbermaterial verbrannte. Weitere Versuche wurden mit einer induktiven Heizung unternommen. Dabei wurde das Adsorbermaterial mit Stahlspänen vermischt und in ein Glasrohr gefüllt. Um das Rohr wurde eine Induktivität gewickelt, die zusammen mit einer Kapazität einen Parallelschwingkreis darstellte. Wird dieser in Resonanz betrieben, so werden in den Stahlspänen Wirbelströme induziert, die den Anreicherer von innen aufheizen. Wegen des schlechten Wirkungsgrads des HF-Verstärkers und der komplizierten Elektronik schied allerdings auch dieses Konzept aus.

Abbildung 8.4 zeigt schließlich zwei Anreicherungseinheiten, die sich bewährt haben. Der Aufbau im linken Bild besteht aus einem Teflonblock, in das eine U-förmige Nut gefräst wurde. Auf der Rückseite befinden sich zwei Anschlüsse für die Lufzufuhr. Das Adsorbermaterial wird in die Vertiefung eingefüllt und mit einer Heizfolie beheizt. Diese besteht aus einer mäanderförmigen Folie, die aus einem 200 μm dicken Edelstahlblech geätzt wurde. Da die Oberfläche dieser Folie im Vergleich zu einem Heizdraht sehr groß ist, ist ein ausreichender Wärmeübertrag auf das Adsorptionsmittel bei Temperaturen unterhalb dessen Zersetzungstemperatur gewährleistet. Zudem können mehrere Heizfolien gleichzeitig verwendet werden. Dadurch wird das Adsorptionsmaterial sehr homogen aufgeheizt. Diese Anreicherungszone ist wegen der großen Menge des verwendeten Adsorptionsmittels, vor allem für hohe Volumenströme und lange Adsorptionszeiten geeignet. Bei einem kleinen Luftdurchsatz ist dieser Anreicherer allerdings überdimensioniert. Hierfür eignet sich der Aufbau in Abbildung 8.4 rechts. Der hier dargestellte Adsorber besteht im wesentlichen aus einer Edelstahlkapillare (Innendurchmesser: 3 mm, Länge: 60 mm), die mit dem Adsorptionsmittel gefüllt ist. Als Heizung wird der ohmsche Widerstand der Kapillare ausgenutzt. Um diesen noch zu erhöhen wurde im mittleren Bereich der Kapillare die

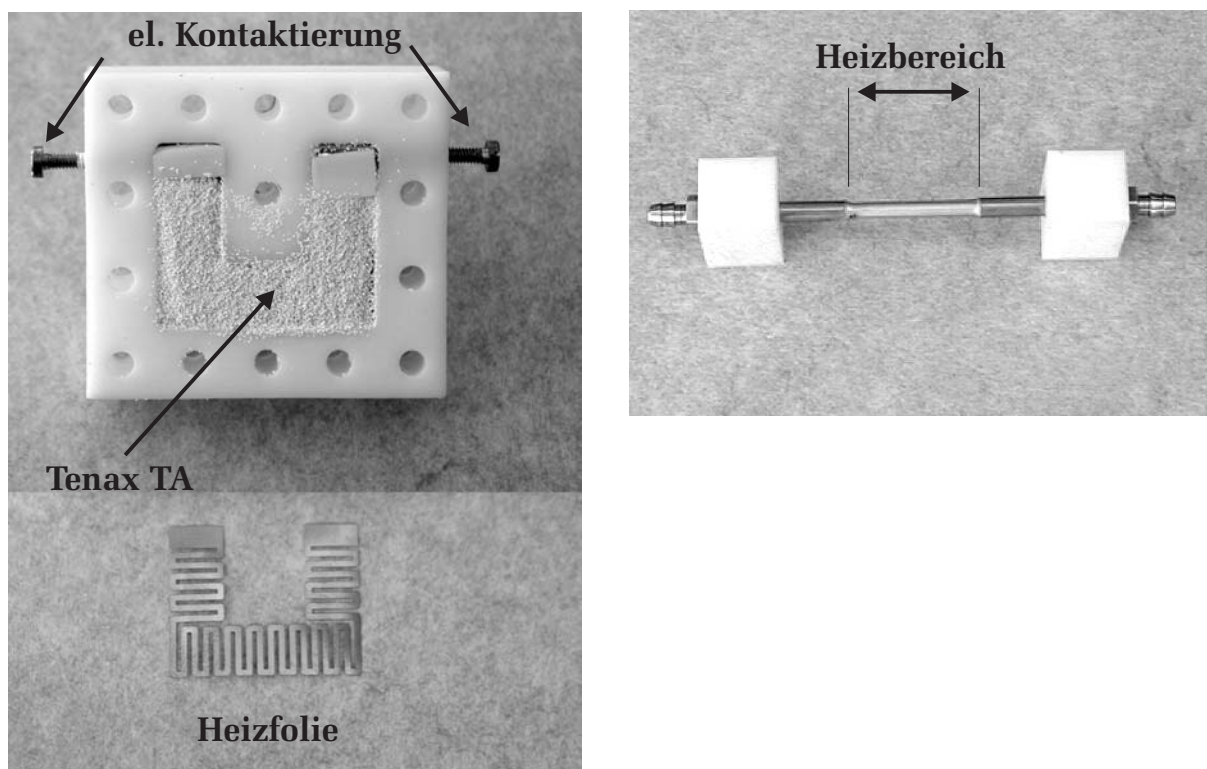


Abbildung 8.4: **Links:** Geöffnete Anreicherungszone die von innen mit mehreren Heizfolien beheizt wird. Die Anschlüsse für die Luftzufuhr befinden sich auf der Rückseite. **Rechts:** Kapillaranreicherer aus Edelstahl. Der thermisch aktive Bereich befindet sich in der Mitte der Kapillare. In diesem Bereich beträgt die Wandstärke nur $100\ \mu\text{m}$.

Wandstärke durch Ätzung auf ungefähr $100\ \mu\text{m}$ reduziert. Zudem wird dadurch noch die thermische Masse verringert. Da der Widerstand trotz der verringerten Wandstärke recht klein ist, werden zum Heizen relativ hohe Ströme bei kleinen Spannungen benötigt. Kommerzielle Niederspannungs-Netzteile weisen unter solchen Bedingungen sehr hohe Verlustleistungen auf. Daher wurde zum Heizen ein gewöhnlicher Ringkerntransformator durch Modifikation der Sekundärwicklung zu einem Hochstromtransformator (Heizstrom: $20\ \text{A}$, Leistung: $\sim 10\ \text{W}$) umgebaut. Durch primärseitiges Schalten des Transformators, kann so der Anreicherer in wenigen Sekunden auf Temperaturen von 300°C erwärmt werden.

8.5 Ein mobiles Luftüberwachungssystem

Um auch Messungen außerhalb des Labors durchführen zu können wurde, ein mobiles Luftüberwachungssystem entwickelt. Dieses integriert fast alle zur Messung von organischen Lösungsmitteln in Umgebungsluft erforderlichen Komponenten in einem kompakten Gerät ($300\ \text{mm} \times 100\ \text{mm} \times 200\ \text{mm}$). Lediglich ein externer Frequenzzähler sowie ein Computer zur Speicherung und Auswertung der Daten werden zusätzlich noch benötigt. Ein Foto des entwickelten Prototypes zeigt Abbildung 8.5.

Die Steuerung des Gerätes übernimmt ein Mikrocontroller-System (Fa. Conrad Electronic, Typ C-Control), das zwei verschiedene Betriebsmoden zur Verfügung stellt. Im manuellen

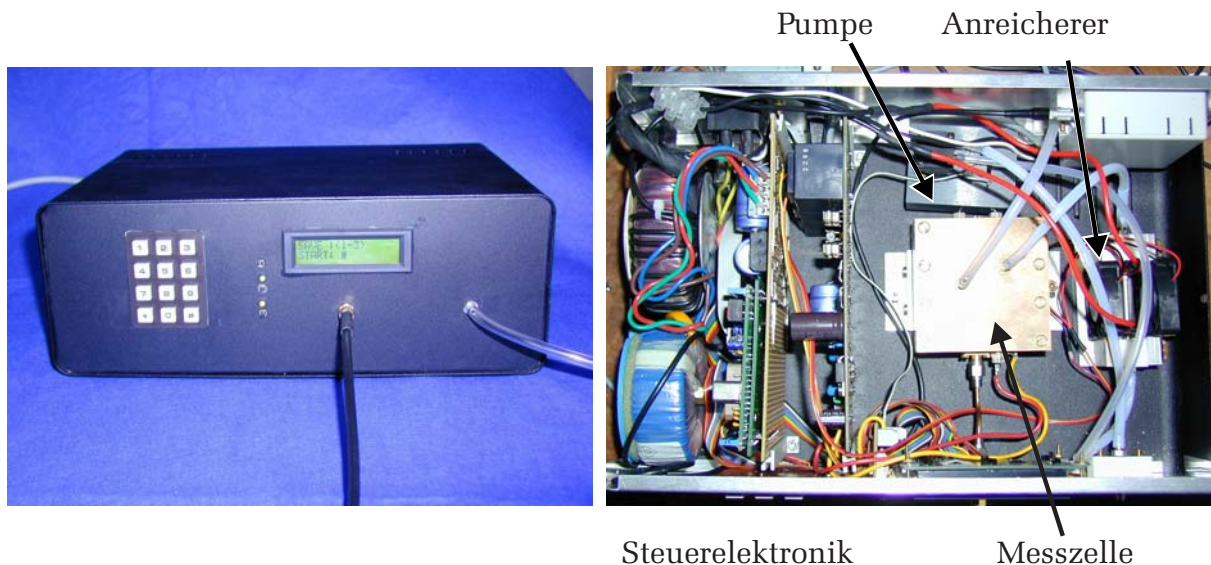


Abbildung 8.5: **Links:** Frontansicht des mobilen Luftüberwachungssystems. An der Frontplatte links befindet sich ein Tastenfeld zur Programmierung des Gerätes. Wichtige Parameter wie Sammel- und Ausheizzeit werden auf einem LC-Display angezeigt. Unter dem Display befindet sich die Anschlußbuchse für einen externen Frequenzzähler. Der Luftansaugschlauch ist an der Frontplatte rechts zu erkennen. **Rechts:** Innenansicht des Meßsystems. Der gesamte linke Bereich wird durch die Elektronik (Netzteile, Mikrocontroller, Hochstromtransformator für den Adsorber etc.) eingenommen. Die Außenluft wird mit Hilfe einer Membranpumpe angesaugt, durch den Anreicherer befördert und zur Meßzelle weitergeleitet.

Modus werden alle relevanten Parameter, wie Anzahl der Meßzyklen, Anreicherungszeit sowie Ausheizzeit über ein Tastenfeld eingegeben und vom Controller sequentiell abgearbeitet. Desweiteren kann das Gerät im externen Modus auch über eine integrierte serielle Schnittstelle von einem externen Computer programmiert oder in Echtzeit direkt angesteuert werden.

Die Ansaugung der Außenluft erfolgt mit Hilfe einer Membranpumpe (Fa. KNF Neuberger GmbH, Typ NMP09 L), die auf einer Schaumstoffplatte vibrationsarm montiert wurde. Der Luftdurchsatz kann innerhalb eines Bereichs von 0,2 l/min bis 0,6 l/min eingestellt werden. Während des Betriebs saugt die Pumpe kontinuierlich Außenluft an und befördert diese über einen Staubfilter zur Anreicherungseinheit. Hierfür wird der im vorherigen Abschnitt vorgestellte Kapillaradsorber verwendet. Zwei zusätzliche Axiallüfter sorgen zudem noch für ein rasches Abkühlen des Adsorbers nach dem Ausheizen. Im Luftweg hinter dem Anreicherer befindet sich die Meßzelle mit dem induktiv gekoppelten OFW-Oszillator vom Typ iq-318-320-430. Eine Temperierung des Bauteils ist optional möglich. Das Oszillationssignal wird über eine starre Koaxialleitung zur Frontplatte des Geräts geführt und über eine SMA-Buchse mit dem externen Frequenzzähler kontaktiert.

Die Luftansaugung erfolgt bei diesem Gerät kontinuierlich. Zwar könnte, wie in Kapitel 8.2 erläutert wurde, die Sensitivität durch eine Variierung des Luftstroms während der Anreicherungs- und Ausheizphase noch deutlich gesteigert werden, aufgrund des damit verbundenen komplexen Aufbaus wurde darauf aber zunächst verzichtet.

Bei der Ausführung dieses Gerätes wurde darauf geachtet, daß alle Komponenten, die in

Kontakt mit Luft kommen, aus inerten Materialien bestehen. Sowohl das Pumpengehäuse als auch die Membran der Pumpe sind aus einem speziellen Material gefertigt, das die Konzentration der in der Luft vorhandenen Analytmoleküle nicht beeinflusst. Die Schläuche und das Innere der Meßzelle sind aus Teflon gefertigt. Auch die Elektronik wurde sorgfältig konzipiert. So wurde um gegenseitige Störungen zu minimieren, jede Komponente (Oszillator, Pumpe, Mikrocontoller) mit einem eigenen Netzteil ausgestattet und der Oszillator in einem HF-dichten Gehäuse aufgebaut.

Die Menge des Adsorbermaterials Tenax TA wurde so ausgewählt, daß Anreicherungszeiten von einigen Minuten möglich sind. Nach Abbildung 8.3 beträgt das Durchbruchvolumen für Toluol bei Zimmertemperatur 300 Liter Luft bezogen auf 1 g Tenax. Bei der hier verwendeten Menge von ungefähr 30 mg und einem Luftstrom von 0,5 l/min sind somit Anreicherungszeiten von bis zu 18 Minuten möglich. Für Wasser erfolgt der Durchbruch dagegen schon nach wenigen Sekunden.

8.5.1 Messungen

Abbildung 8.6 zeigt eine Messung mit dem Luftüberwachungssystem. Hierfür wurde eine Konzentration von 5 ppm bis 20 ppm Toluol generiert. Als Trägergas wurde zunächst noch synthetische Luft verwendet. Der generierte Gasstrom wurde in einen Glaskolben, der als Vorratsgefäß diente, geleitet, aus dem die Pumpe des Meßsystems die Luft zur Analyse ansaugte. Als Sensor kam Bauteil iq-318-320-430 beschichtet mit einem ungefähr 80 nm dicken Polyisobutylenfilm zum Einsatz.

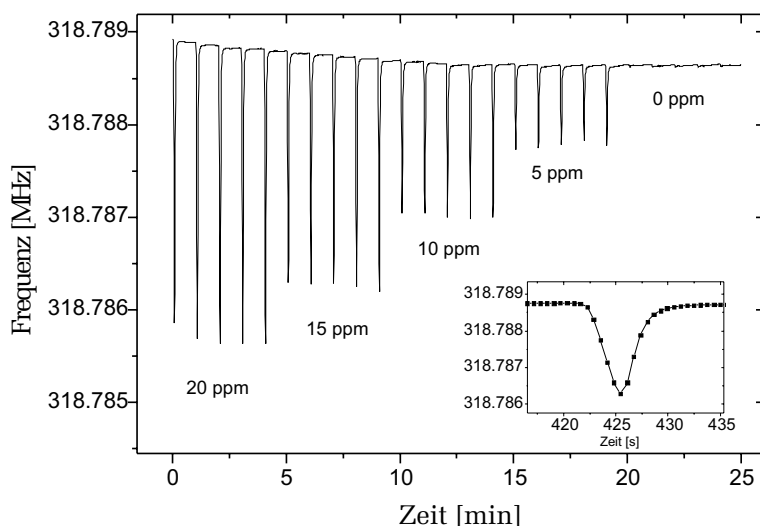


Abbildung 8.6: Zyklische Messung von Toluol in synthetischer Luft mit dem Luftüberwachungssystem. Die kleine Abbildung zeigt eine Vergrößerung eines 15 ppm Heizzyklus.

Die Konzentration wurde zunächst auf 20 ppm eingestellt und insgesamt 5 Minuten lang dem Meßsystem zur Verfügung gestellt. Nach einer 60 Sekunden andauernden Anreicherungszeit erfolgt ein Desorptionsschritt durch 4 Sekunden langes Ausheizen des Adsorbers. Diese Schritte wurden bei insgesamt vier unterschiedlichen Konzentrationen fünfmal wiederholt. Die fünf letzten Meßzyklen zeigen zudem noch das Meßsignal bei Beprobung mit reiner synthetischen Luft ohne Toluolbeimengung.

Während der Messung erfolgte keine Temperaturstabilisierung des OFW-Bauteils. Darauf ist vermutlich die starke Drift der Grundlinie, wahrscheinlich bedingt durch eine Kühlung

des Sensors durch den Luftstrom, zurückzuführen. Nach etwa 12 Minuten scheint sich aber die Temperatur und damit die Grundlinie stabilisiert zu haben. Ferner haben solche temperaturbedingten Driften des Sensors auch keine großen Auswirkungen auf das eigentliche Meßsignal. Wie man der kleinen Abbildung in 8.6 entnehmen kann, dauert der gesamte Ausheizzyklus nur wenige Sekunden. Die Halbwertsbreite des Ausheizsignals eines 15 ppm Zyklus beträgt nur 3 Sekunden, so daß temperaturbedingte Driften über diesen Zeitraum in der Regel vernachlässigbar sind.

Alle Messungen weisen eine gute Reproduzierbarkeit auf. Verwendet man zur Signalauswertung den Frequenzhub zwischen der Grundlinie und dem Frequenzminimum des Ausheizsignals, so ist der relative Fehler bei Konzentrationen zwischen 10 ppm und 20 ppm deutlich kleiner als 1%. Bei 5 ppm beträgt der Fehler 4%. Allerdings muß hier mitberücksichtigt werden, daß die Generierung so kleiner Konzentrationen zusätzlich mit Fehlern behaftet ist.

Das Detektionslimit des Sensorsystems kann wieder über das Rauschen und den Signalhub abgeschätzt werden. Aus der Standardabweichung von 30 Meßpunkten der Grundlinie berechnet sich ein Frequenzrauschen von 1,5 Hz. Zusammen mit einer Sensitivität von 160 Hz/ppm und unter der Annahme, daß ein Signal mit dem dreifachen Rauschabstand eindeutig detektierbar ist, erhält man für Toluol eine Nachweisgrenze von ungefähr 30 ppb. Durch eine Verlängerung der Anreicherungszeit kann dieser Wert noch entsprechend reduziert werden. Allerdings muß angemerkt werden, daß die Detektion so kleiner Konzentrationen zusätzliche Maßnahmen erfordern. Aus den letzten fünf Messungen in Abbildung 8.6 geht hervor, daß auch bei reiner synthetischer Luft ohne Toluol ein Signal auftritt. Die Ursache hierfür ist nicht wie zuerst angenommen auf eine Temperaturerhöhung durch den Heizprozeß, sondern auf einen nicht konstanten Luftstrom während der Desorption zurückzuführen. Da der Anreicherer relativ dicht gepackt ist und das Anreicherungsmaterial zusätzlich noch durch den Druck des Luftstroms verdichtet wird, ist das „freie Volumen“ im Anreicherer relativ klein. Wird nun der Anreicherer aufgeheizt, so dehnt sich das Adsorbermaterial aus und wird daher noch stärker verdichtet. Hieraus resultiert eine Verringerung des Volumenstroms und damit eine geringfügige Abkühlung des Sensors mit der Folge, daß die Oszillationsfrequenz sinkt. Um diesen Effekt zu umgehen, könnte man dieses Nullsignal von dem Sensorsignal substrahieren. Allerdings hängt dann das erreichbare Detektionslimit von der Reproduzierbarkeit des Nullsignals ab. Mit relativen Schwankungen des Minimums von typischerweise 3 Hz würde sich so die Nachweisgrenze auf das doppelte erhöhen. Besser wäre es daher den Anreicherer in Hinblick auf einen konstanten Volumenstrom zu optimieren.

Um nun die Eignung des Systems zur Analyse von organischen Lösungsmitteln in Atmosphärenluft zu untersuchen, wurden analoge Messungen mit Umgebungsluft als Trägergas durchgeführt. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug dabei rund 50%. Eine entsprechende Messung zeigt Abbildung 8.7. Im Gegensatz zu der Messung mit synthetischer Luft ist bei dieser Messung die Grundlinie mit stärkeren Signalschwankungen behaftet. Trotzdem ist die Reproduzierbarkeit der Meßsignale äußerst zufriedenstellend. Die relativen Schwankungen der Desorptionssignale (Frequenzhub Grundlinie-Signalminimum) sind bei allen Konzentrationen kleiner als 4%.

Betrachtet man die Signalhübe des Sensors genauer, so stellt man fest, daß diese bei allen Konzentrationen um ungefähr 300 Hz größer sind, als bei den entsprechenden Messungen

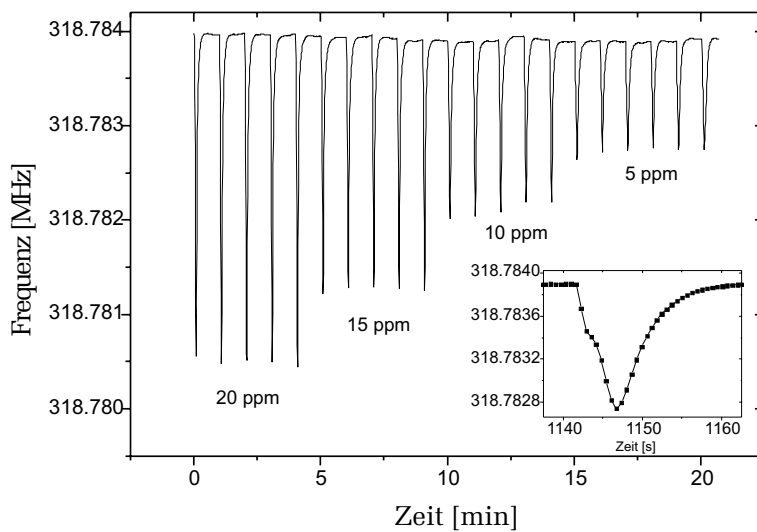


Abbildung 8.7: Zyklische Messung von Toluol in Atmosphärenluft als Trägergas. Die kleine Abbildung zeigt eine Vergrößerung eines 5 ppm Heizzyklus.

in Abbildung 8.6. Dies läßt bereits darauf schließen, daß trotz des kleinen Durchbruchvolumens des Adsorptionsmittels für Wasser, die Luftfeuchtigkeit in die Messung miteingeht. Die Vergrößerung eines 5 ppm Ausheizzyklus in Abbildung 8.7 bestätigt diese Vermutung. Die starke Asymmetrie des Signals, insbesondere die verbreiterte linke Flanke, deuten auf zwei unterschiedliche Stoffe hin, die zeitlich versetzt desorbieren. Wegen des um mehrere Größenordnungen kleineren Verteilungskoeffizienten des Adsorptionsmittels für Wasser, desorbiert die Luftfeuchtigkeit schon bei einer kleinen Temperaturerhöhung. Für Toluol sind dagegen deutlich höhere Temperaturen notwendig.

Um weitere Klarheit über die genauen Vorgänge während der Desorption zu erhalten, wurde zunächst nur Umgebungsluft angesaugt und das Meßsignal mit einer Messung mit 20 ppm Toluol in Außenluft verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.8 dargestellt.

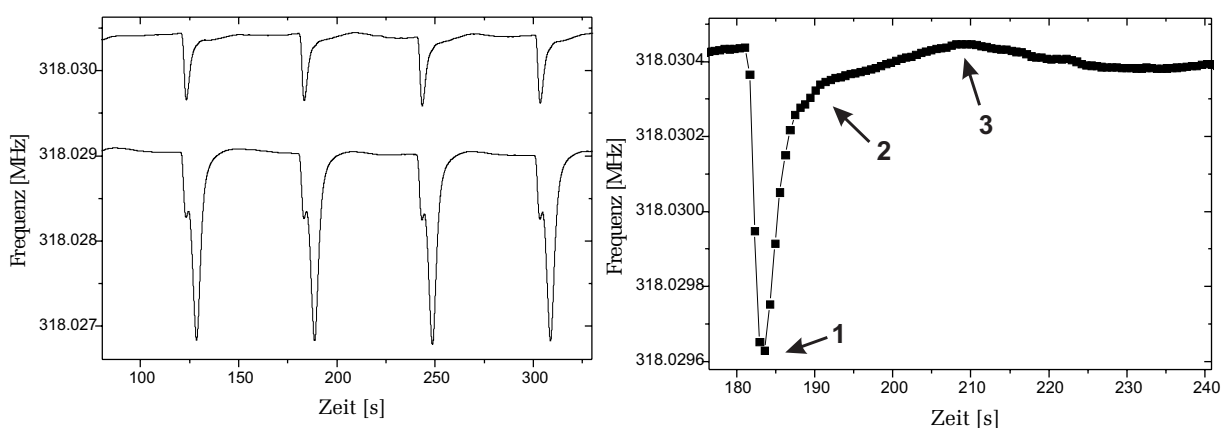


Abbildung 8.8: **Links:** Die obere Messung zeigt verschiedene Desorptionszyklen von Außenluft ohne Toluolbeimengung. Unten wurde die Umgebungsluft mit 20 ppm Toluol angereichert. **Rechts:** Vergrößerung eines Desorptionszyklus (Außenluft ohne Toluolbeimengung).

Die obere Messung im linken Bild zeigt mehrere Desorptionszyklen mit Raumluft ohne Toluol. Die Heizleistung wurde bei dieser Messung reduziert und die Desorptionszeit auf sieben Sekunden erhöht. Während des Ausheizens treten deutlich Frequenzänderungen

von ungefähr 800 Hz auf. Besonders interessant ist bei dieser Messung auch der Verlauf des Sensorsignals während der Abkühlphase. Nachdem das Minimum des Desorptions-signals (Punkt 1 im Bild links) erreicht ist, geht die Frequenz aufgrund der nun geringen Wasserkonzentration und der Desorption des Wassers vom OFW-Bauteil, relativ schnell in Richtung Grundlinie zurück. Nach wenigen Sekunden ist kein Wasser im desorbierten Luftstrom mehr vorhanden. Allerdings ist die Temperatur des Adsorbers noch viel zu hoch, um die im Luftstrom vorhandene Feuchtigkeit zu adsorbieren. Dies äußert sich in einem Knick im Meßsignal (Punkt 2), bei dem das Wasser nahezu ungehindert den Anreicherer durchdringt und zum Sensor gelangt. Ein weiteres Abkühlen bewirkt nun, daß zunehmend Wasser aus dem Luftstrom adsorbiert wird, bis schließlich bei Punkt 3 der Durchbruch des Adsorbers erfolgt und die Wasserkonzentration in der Meßkammer wieder ansteigt.

Die untere Messung in Abbildung 8.8 zeigt zum Vergleich eine Messung mit Außenluft und einer zusätzlichen Beimengung von 20 ppm Toluol. Durch die geringere Heizleistung und die dafür länger gewählte Desorptionszeit können die Signalminima von Wasser und Toluol teilweise getrennt werden. Eine weitere Signalaufspaltung kann mit noch kleineren Heizleistungen erreicht werden. Allerdings bedingt eine reduzierte Heizleistung auch eine deutlich kleinere Signalamplitude und außerdem eine längere Kühlphase bzw. eine verkürzte effektive Adsorptionszeit.

Die Luftfeuchtigkeit stellt zur Zeit noch ein Problem dar um zuverlässig kleinste Konzentrationen organischer Lösungsmittel in Umgebungsluft detektieren zu können. Zwar könnte man sich vorstellen den Einfluß von Wasser aus Eichmessungen zu ermitteln und das Sensorsignal diesbezüglich zu korrigieren, die schlechte Reproduzierbarkeit dieser Nullsignale und zusätzliche Driftprobleme die man sich damit einhandelt, läßt jedoch keine Detektion im unteren ppb-Bereich zu. Eine weitere Möglichkeit den Einfluß der Luftfeuchtigkeit zu unterdrücken bestünde darin, das Wasser während der Desorption vom eigentlich nachzuweisenden Analyten zu trennen. Dies wäre z.B. mit einer zweistufigen Anreicherungsseinheit möglich. Diese Methode führt aber zu einer erheblichen Erhöhung der Totzeit. Der zusätzlich benötigte mechanische Aufwand führt dazu, daß auch diese Methode wohl nicht die optimale Lösung darstellt. Am vielversprechendsten wird wohl in Zukunft sein, statt einem Sensor mehrere, mit unterschiedlichen Polymerfilmen beschichtete Sensoren zu verwenden. Dadurch kann vor allem die Selektivität des Sensorsystems erheblich gesteigert werden. Aus der Gesamtreaktion aller Sensoren kann nach entsprechenden Eichmessungen, sehr genau auf die Zusammensetzung des Analyse-gases geschlossen werden. Ist man nur an der Detektion eines einzigen Analyten bei gleichzeitiger Diskriminierung von Wasser interessiert, so würden wahrscheinlich zwei Sensoren völlig ausreichen. Als Sensormaterial würde sich neben Polyisobutylen z.B. Polyethylenimin eignen. Dieses Material besitzt für Wasser einen um fünf Größenordnungen höheren Verteilungskoeffizienten als für Toluol.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Meßsystem zum Nachweis von organischen Lösungsmitteldämpfen entwickelt. Die Detektion erfolgt mit Hilfe akustischer Oberflächenwellen-Bauteilen, die mit einem sensitiven Polymerfilm beschichtet sind. Anlagerungen von Lösungsmittelmolekülen an den Polymerfilm führen zu einer Störung der Oberflächenwelle, die sich in Form einer Dämpfung und einer Änderung der Schallgeschwindigkeit äußert und leicht gemessen werden kann.

Zur Beschichtung der Sensoren mit einem Polymerfilm wurden unterschiedliche Verfahren untersucht. Dabei zeigte sich, dass die vor einiger Zeit an unserem Institut entwickelten induktiv gekoppelten Bauteile besonders gut für die Beschichtung mit einem Polymerfilm geeignet sind. Da solche Sensoren weder einen Sockel noch empfindliche Bonddrähte besitzen, können diese zerstörungsfrei im „Spin-Coating“ Verfahren beschichtet werden.

Neben der einfach durchzuführenden Beschichtung weist das Prinzip der induktiven Kopplung noch viele weitere Vorteile auf. Die Unempfindlichkeit dieser Bauteile gegenüber mechanischer Beanspruchung, geringere Herstellungskosten, eine gut thermische Ankopplung sowie die Möglichkeit bereits beschichtete Sensoren zu recyceln machen dieses Konzept besonders attraktiv für Sensorikanwendungen. Allerdings benötigt man für Messungen mit induktiv gekoppelten Bauteilen in der Regel teure und unhandliche Meßgeräte (Netzwerkanalysator), die die Mobilität des Sensors einschränken. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit wurde deshalb auf die Weiterentwicklung des Meßprinzips gelegt. Da man zum Nachweis von organischen Lösungsmitteln in erster Linie an der Detektion der Schallgeschwindigkeitsänderung interessiert ist, wurde untersucht, wie weit das Konzept der induktiven Kopplung für den Oszillatorbetrieb geeignet ist.

Zuverlässige induktiv gekoppelte OFW-Oszillatoren konnten mit einem neuen Bauteil-Design realisiert werden. Dazu wurde sowohl der Sende-IDT, als auch der Empfangswandler mit einer eigenen Koppelspule versehen. Mit Hilfe zusätzlicher numerischen Simulationen, konnte so ein Meßaufbau konstruiert werden, der sich durch geringe Abmessungen, eine hohe Signalstabilität und geringen Kosten auszeichnet.

In dieser Arbeit wurde auch ein völlig neues Sensorkonzept untersucht. Bei diesem sogenannten modengekoppelten Oszillator werden mit Hilfe einer Nichtlinearität mehrere Moden simultan angeregt. Unter gewissen Voraussetzungen kann es zu einer zusätzlichen Phasenkopplung kommen, so daß der Oszillator zu einem Pulsoszillator wird. Die Repetitionsrate wird dabei von der Verzögerungszeit des OFW-Bauteils festgelegt. Der

Vorteil dieses Meßprinzips gegenüber einem gewöhnlichen Einmoden-Oszillator ist vor allem die um drei Größenordnungen kleinere Frequenz, die eine Vereinfachung des Frequenzzählers ermöglicht. Zudem können bei diesem Meßprinzip keine Modensprünge mehr auftreten. Erstaunlicherweise haben Vergleichsmessungen gezeigt, daß die Sensitivität im modengekoppelten Betrieb um einen Faktor 10 bis 20 größer ist, als die Sensitivität im cw-Betrieb. Die Ursache hierfür konnte auf Dämpfungseffekte zurückgeführt werden: Der modengekoppelte Oszillator ist nicht allein massensensitiv, sondern vor allem sensitiv auf Dämpfungsänderungen des Polymerfilms. Allerdings verhindert zur Zeit noch das große Signalrauschen, daß das Detektionslimit vergleichbar ist mit dem des Einmoden-Oszillators. Diesbezüglich müssen in Zukunft noch weitere Anstrengungen unternommen werden, die Elektronik zu verbessern.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag bei der Optimierung der Bauteil- und Schichtparameter. Die üblich verwendete „Splitfinger“-Architektur der Schallwandler zur Vermeidung von Reflexionen, wurde durch eine spezielle Antireflexstruktur (5/6-Fingeranordnung) ersetzt. Mit solchen Schallwandlern können bei gleichen Strukturgrößen höhere Bauteilfrequenzen erreicht werden, als mit „Splitfinger“-Wandlern.

Die Eigenschaften des Polymerfilms wurden ausführlich untersucht. So konnte gezeigt werden, daß das Signal zu Rausch Verhältnis bei einer Filmdämpfung von etwa 10 dB maximal wird. Dieser Wert ist unabhängig von der Laufstrecke und unabhängig vom verwendeten Polymerfilm. Ein besonders hohes Signal zu Rausch Verhältnis besaßen die Sensoren, die im „Spin-Coating“ Verfahren beschichtet wurden. Mit dieser Technik lassen sich bei gegebener Filmdämpfung dickere und damit sensitivere Filme herstellen als mit anderen Verfahren (Sprühtechnik).

Um die Frequenzabhängigkeit des Sensors zu untersuchen, wurden Multimoden- Bauteile verwendet, die auf den ersten vier ungeraden Harmonischen betrieben werden können. Dadurch stand ein Frequenzbereich von 100 MHz bis 700 MHz zur Verfügung. Die von der Theorie vorhergesagte quadratische Frequenzabhängigkeit der Sensitivität konnte mit diesen Bauteilen gut bestätigt werden. Zudem zeigte sich auch, daß bei höheren Frequenzen die Zunahme der Sensitivität deutlich größer ist, als die entsprechende Zunahme des Rauschens. Eine Erhöhung der Bauteilfrequenz sollte also die Nachweisgrenze des Sensors zusätzlich noch verbessern. Allerdings wurden die Messungen nur mit einem ca. 30 nm dicken PIB-Film durchgeführt. Um exakte Aussagen über die optimale Frequenz machen zu können, müßten in Zukunft weitere Messungen bei unterschiedlichen Schichtdicken durchgeführt werden.

Um die Praxistauglichkeit der entwickelten Bauteile zu überprüfen, wurden Messungen an Außenluft durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Sensitivität der Sensoren zu gering ist, um Toluolkonzentrationen kleiner als 20 ppm zu detektieren. Zudem schränken die dabei auftretenden Signaldriften den praktischen Einsatz stark ein. Aus diesem Grund wurde ein neues Meßkonzept entwickelt, das eine deutliche Steigerung der Sensitivität ermöglicht. Das Prinzip dieser Methode beruht auf einer kumulativen Messung. Über einen gewissen Zeitraum wird die zu analysierende Luft durch eine Anreicherungseinheit geleitet. Anschließend wird diese rasch ausgeheizt, so daß die zuvor adsorbierten Lösungsmittelmoleküle dem Sensor in einer hohen Konzentration zur Verfügung gestellt werden. Neben einer erhöhten Sensitivität weist diese Methode noch den Vorteil auf, dass Signaldriften sich nicht mehr störend auswirken. Es kann sogar auf eine Temperierung des Bauteils

verzichtet werden.

Als Anreicherungseinheit hat sich vor allem der entwickelte Kapillaradsorber aus Edelstahl bewährt. Die direkte Heizmethode, die den ohmschen Widerstand der Kapillare ausnutzt, ermöglicht ein Aufheizen des Adsorptionsmittels in wenigen Sekunden. Zudem sind aufgrund der geringen thermischen Masse des Anreicherers die Abkühlzeiten sehr kurz, so daß Totzeiten minimiert werden konnten. Leider besitzt der Adsorber die Eigenschaft, daß sich während des Aufheizens das Adsorptionsmittel verdichtet und sich dadurch der Luftdurchsatz ändert. Dies macht sich dann störend bemerkbar, wenn Analytkonzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze detektiert werden sollen. Diesbezüglich muß also noch eine Optimierung durchgeführt werden.

Zur Steigerung der Mobilität, wurde ein kompaktes Meßsystem aufgebaut, das alle wesentlichen Komponenten in einem Gerät vereinigt. Lediglich ein Frequenzzähler sowie ein Computer werden zusätzlich noch benötigt. Unter Laborbedingungen (synthetische Luft als Trägergas) konnten mit diesem Sensorsystem hervorragende Messungen durchgeführt werden. Der Nachweis von Toluolkonzentrationen von einigen 10 ppb sollte mit diesem System kein Problem darstellen. Anders sieht die Situation unter realen Bedingungen aus. Messungen mit Außenluft haben ergeben, daß die Luftfeuchtigkeit großen Einfluß auf das Sensorsignal hat. Trotz einer optimierten Auswahl von Sensorfilm und Adsorptionsmittel, die beide eine geringe Affinität für Wasser aufweisen, ist das durch die Luftfeuchtigkeit bedingte Sensorsignal zu groß, um kleinste Analytkonzentrationen eindeutig zu detektieren. Um dieses Problem zu umgehen bieten sich mehrere Konzepte an. Die vielversprechendste Lösung wird wohl die Verwendung mehrere Sensoren sein.

Literaturverzeichnis

- [1] L.D. Landau, E.M. Lifschitz: *Lehrbuch der theoretischen Physik. Elastizitätstheorie*, Akademie Verlag, Berlin (1975).
- [2] A. Sommerfeld: *Mechanik der deformierbaren Medien*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig (1957).
- [3] D. Royer, E. Dieulesaint: *Elastic Waves in Solids I*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (2000).
- [4] W. Fasold, W. Kraak, W. Schirmer: *Taschenbuch Akustik*, VEB Verlag Technik, Berlin (1984).
- [5] I.A. Viktorov: *Rayleigh and Lamb Waves*, Plenum, New York (1967).
- [6] G.W. Farnell: *Types and Properties of Surface Waves*, in A. A. Oliner (ed.) *Acoustic Surface Waves*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
- [7] G.W. Farnell: *Elastic Surface Waves*, in H. Matthews (ed.): *Surface Wave Filters*, John Wiley & Sons Inc. (1977).
- [8] H.M. Ledbetter, J.C. Moulder: *Laser induced Rayleigh-waves in aluminium*, J. Acoust. Soc. Amer., **65** (1979).
- [9] D.A. Lee, D.M. Corbly: *Use of interface waves for nondestructive inspection*, IEEE Transactions, **SU-24** (1977) 206.
- [10] R.M. White, F.W. Voltmer: *Direct coupling to surface elastic waves*, Appl. Phys. Lett., **7** (1965) 314.
- [11] K. Beck: *Induktive Anregung und Detektion von Oberflächenwellen: Entwicklung und Anwendung eines neuen Konzepts für die Gassensorik*, Dissertation am Kirchhoff-Institut für Physik, Heidelberg (1999).
- [12] S. Datta: *Surface acoustic wave devices*, Prentice-Hall, New Jersey (1986).
- [13] R.H. Tancrell, M.G. Holland: *Acoustic Surface Wave Filters*, Proc. IEEE, **59** (1971) 393.
- [14] C.K. Cambell: *Surface Acoustic Wave Devices for Mobile and Wireless Communications*, Academic Press Inc. (1998).

-
- [15] S. Datta, J. Hunsinger, D. C. Malocha: *A generalized model for periodic transducers with arbitrary voltages*, IEEE Trans. Sonics Ultrason., **SU-26** (1979) 235.
 - [16] S. Datta, J. Hunsinger: *Element factor for periodic transducers*, IEEE Trans. Sonics Ultrason., **SU-27** (1980) 42.
 - [17] D. Royer, E. Dieulesaint: *Elastic Waves in Solids II*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (2000).
 - [18] R.C. Williamson: *Reflection Grating Filters*, in H. Matthews (ed.): *Surface Wave Filters*, John Wiley & Sons Inc. (1977).
 - [19] W.R. Smith, H.M. Gerad, J.H. Collins, T.M. Reeder, H.J. Shaw: *Analysis of interdigital surface wave transducer by use of an equivalent circuit model*, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., **17** (1969) 856.
 - [20] A.J. Ricco, S.J. Martin, T.E. Zipperian: *SAW gas sensor based on film conductivity changes*, Sens. Actuators, **8** (1985) 319.
 - [21] K. Beck, T. Kunzelmann, M.v. Schickfus, S. Hunklinger: *Contactless surface acoustic wave gas sensor*, Sens. Actuators, **76** (1999) 103.
 - [22] J.B. Hagen: *HF-Technik mit Tiefgang. Basis- und Spezialwissen in Theorie und Praxis.*, Elektor Verlag Aachen (1998).
 - [23] S.J. Martin, A.J. Ricco, T.M. Niemczyk, G.C. Frye: *Characterization of SH acoustic plate mode liquid sensors*, Sens. Actuators, **20** (1989) 253.
 - [24] G.W. Ehrenstein: *Polymer-Werkstoffe. Struktur und mechanisches Verhalten. Grundlagen für das technische Konstruieren mit Kunststoffen.*, Carl Hanser Verlag, München Wien (1978).
 - [25] J.R. Fried: *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, New Jersey (1995).
 - [26] R. Nitsche, K. A. Wolf: *Struktur und physikalisches Verhalten der Kunststoffe*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1962).
 - [27] J.D. Ferry: *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons, Inc. , New York, London (1961).
 - [28] S.J. Martin, G.C. Frye: *Dynamics and Response of polymer-Coated Surface acoustic Wave Devices: Effect of Visoelastic Properties and Film Resonance*, Anal. Chem. **66** (1994).
 - [29] B.A. Auld: *Acoustic fields and wave in solids*, R.E. Krieger Publishing, Florida (1990).
 - [30] H.F. Tiersten, B.K. Sinha: *A perturbation analysis of the attenuation and dispersion of surface waves*, J. Appl. Phys., **49** 1978.

-
- [31] G.R. Strobl: *The Physics of Polymers. Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1997).
 - [32] D.J. Plazek, X.D. Zheng, K.L. Ngai: *Viscoelastic Properties of Amorphous Polymers*. *Macromolecules*, **25** (1992) 4920.
 - [33] Jan Honolka: *Über die Natur der niederenergetischen Anregungen in amorphen Arsensulfid*, Dissertation am Kirchhoff-Institut für Physik, Heidelberg (2001).
 - [34] T.E. Parker, G.K. Montress: *Precision Surface-Acoustic-Wave (SAW) Oscillators*, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Frequency Control*, **65** (1988) 342.
 - [35] M.F. Lewis: *Some aspects of SAW oscillators*, *IEEE Ultrason. Symp. Proc.*, (1973) 344.
 - [36] M. Thompson, D.C. Stone: *Surface-Launched Acoustic Wave Sensors, Chemical Sensing and Thin-Film Characterization*, John Wiley & Sons Inc, (1997).
 - [37] T.E. Parker, M.B. Schulz: *Stability of SAW controlled Oscillators*, *IEEE Ultrason. Symp. Proc.*, **994-4SU** (1975) 261.
 - [38] Richard Stanzel: *Gasdetektion im (sub)-ppm-Bereich mit einem kompakten Oberflächenwellen-Sensorsystem.*, Dissertation am Institut für Angewandte Physik, Heidelberg (1994).
 - [39] T.E. Parker: *Analysis of aging data on SAW oscillators*, 34th Ann. Freq. Control Symposium Proc., USAERADCOM, Ft. Monmouth, NJ 07703, May 1980.
 - [40] M.F. Lewis: *The surface acoustic wave oscillator - A natural and timely development of the quartz crystal oscillator*, *Freq. Control Symp. Proc.*, (1974) 304.
 - [41] T.E. Parker: *Current developments in SAW oscillator stability*, *Freq. Control Symp. Proc.*, (1977) 359.
 - [42] A.J. Slobodnik: *Materials and their influence on performance*, in A. A. Oliner (ed.) *Acoustic Surface Waves*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
 - [43] J. Freudenberg: *Oberflächenwellen-Immunosensoren für den Betrieb in aggressiven Flüssigkeiten*, Dissertation am Kirchhoff-Institut für Physik, Heidelberg (2000).
 - [44] C. Mueller: *Oberflächenwellen Sensorik für Schadstoffmessungen: Stickoxid-Nachweis bis in den sup-ppb Bereich mit einer zyklischen Meßmethode*, Dissertation am Kirchhoff-Institut für Physik, Heidelberg (2001).
 - [45] Applied Wave Research Inc.: *Microwave Office Rev. 2.6x*, Demoversion.
 - [46] Datenblatt des Verstärkerbausteins RF2314 der Firma RF Micro Devices Inc., (2000).
 - [47] W. Lange: *Einführung in die Laserphysik*, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt (1994).

- [48] M. Gilden, T.M. Reeder, A.J. DeMaria: *The Mode-Locked SAW Oscillator*, IEEE Ultrason. Symp. Proc., **994-4SU** (1975) 251.
- [49] Martin Philipp: *Sensorik mit modengekoppelten Oberflächenwellen Oszillatoren*, Diplomarbeit am Kirchhoff Institut für Physik (2002).
- [50] VDI-Richtlinie VDI 3490: *Messen von Gasen. Prüfgase - Herstellen von Prüfgasen durch Sättigungsmethoden*, VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5, Blatt 13, Düsseldorf (1992).
- [51] N. Schmitz: *Programm SF-Dampfdruck 2.0*, Software-Factory (2001).
- [52] D.R. Lide (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press (1995).
- [53] I. Martinez: <http://www.imartinez.etsin.upm.es/dat1/ePv.htm> (2001).
- [54] N. Toshima: *Polymers for Gas Separation*, VCH Publishers Inc., New York (1992).
- [55] R.M. Barrer, J.A. Barrie, J. Slater, J. Polym. Sci., **27**(177) (1958).
- [56] S.A. Stern, V. Saxena, J. Membr. Sci., **7** (1980).
- [57] V. Saxena, S.A. Stern J. Membr. Sci., **12** (1982).
- [58] S.J. Patrash, E.T. Zellers: *Characterization of Polymeric Surface Acoustic Wave Sensor Coatings and Semiempirical Models of Sensor Responses to Organic Vapors*, Anal. Chem., **65** (1993) 2055.
- [59] J.W. Grate, M.H. Abraham: *Solubility interactions and the design of chemically selective sorbent coatings for chemical sensors and arrays*, Sensors and Actuators B, **3** (1991) 85.
- [60] R.A. Mc Gill, M.H. Abraham, J.W. Grate: *Choosing polymer coatings for chemical sensors*, Chemtech Vol. September 27-37 (1994).
- [61] A. Hierlemann, E.T. Zellers, A.J. Ricco: *Use of Linear Solvation Energy Relationships for Modelling Responses from Polymer-Coated Acoustic-Wave Vapor Sensors*, Anal. Chem., **73** (2001) 3458.
- [62] Y. Marcus: *The Properties of Solvents*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1998).
- [63] J. Wagner: *Mikrostrukturen*, Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik, Heidelberg (1998).
- [64] D. Meyerhofer: *Characteristics of Resist Films Produced by Spinning*, J. Appl. Phys. **64** (1978) 3993.
- [65] J.W. Grate, M. Klusty, R.A. McGill, M.H. Abraham, G. Whiting, J. Andonian-Haftvan: *The Predominant Role of Swelling-Induced Modulus Changes of the Sorbent Phase in Determining the Response of Polymer-Coated Surface Acoustic Wave Vapor Sensors*, Anal. Chem., **64** (1992) 610.

-
- [66] J.W. Grate, E.T. Zellers: *The Fractional Free Volume of the Sorbed Vapor in Modeling the Viscoelastic Contribution to Polymer-Coated Surface Acoustic Vapor Sensor Responses*, Anal. Chem., **72** (2000) 2861.
- [67] D.S. Ballantine, R.M. White, S.J. Martin, A.J. Ricco, E.T. Zellers, G.C. Frye, H. Wohltjen: *Acoustic Wave Sensors, Theory, Design, and Physico-Chemical Applications*, Academic Press Inc., San Diego (1997).
- [68] Z. Liron, N. Kaushansky, G. Frishman, D. Kaplan, J. Greenblatt: *The Polymer-Coated SAW Sensor as a Gravimetric Sensor*, Anal. Chem. **69** (1997).
- [69] F.L. Dickert, P. Forth, W.E. Bulst, G. Fischerauer, U. Knauer: *SAW devices-sensitivity enhancement in going from 80 MHz to 1 GHz*. Sens. Actuators B, **46** (1998) 120.
- [70] Produktinformation Plasmareiniger, Firma Polyplas GmbH, Hameln.
- [71] K. Figge, W. Rabel, A. Wick: *Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen*, Fresenius Z. Anal. Chem., **327** (1987) 261.
- [72] Fa. Scientific Instrument Services, Inc., <http://www.sisweb.com/sptd/tenpost.htm> (2002)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich noch bei allen Leuten bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. S. Hunklinger für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Vergabe dieses interessanten Themas und die wertvollen Diskussionen während der Gruppenbesprechung.

Herrn Dr. M. von Schickfus für die unzähligen und wertvollen Ratschläge und Diskussionen. Seine kollegiale und unkomplizierte Art führte stets zu einem ausgesprochen angenehmen Arbeitsklima.

Herrn P. Frauenfeld, der einem immer zuvorkommend bei elektronischen Problemen zur Seite stand. Herrn D. Weiskat und Dr. G. Kasper danke ich für die vielen Anregungen im Bereich der HF-Technik.

Besonderen Dank möchte ich auch meinen Diplomanden Herrn M. Philipp aussprechen. Seine fundierten elektronischen Kenntnisse im Bereich der HF-Technik haben wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Meinen Kollegen V. Schultheiß und T. Wolf im Reinraumlabor für die Waferpräparation sowie die Durchführung diverser Arbeiten im Bereich der Dünnschichttechnik.

Der mechanischen Werkstatt für die rasche und zuverlässige Erledigung diverser Aufträge.

Herrn U. Wolf von der Firma Epcos für die Bereitstellung von Substraten und Photoresist.

Allen Kollegen des Großraumlabor: M. Philipp, P. von Bülow, C. P. Luo, S. Rupp, Dr. C. Müller und S. Wilms für die freundschaftliche Zusammenarbeit, sowie für die gelungenen Experimente im Bereich der Hochgeschwindigkeitsphysik. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. J. Freudenberg und Dr. K. Beck für die Einarbeitung in dieses Thema.

Herrn Dr. M. Rapp vom Forschungszentrum Karlsruhe und Herrn Prof. Dr. R. N. Lichtenthaler vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg danke ich für die Überlassung diverser Polymermaterialien.

Herrn D. Hertel und R. Gradt für die Bereitstellung von synthetischer Luft und Stickstoff.

Allen Mitarbeiter der Verwaltung insbesondere Frau Walther, Frau Putlitz und Frau Mühlböck.

Nicht zuletzt möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken. Insbesondere Manuela zeigte in der letzten Phase dieser Arbeit viel Geduld und Nachsicht. Danke.

